

den 1. Oktober 1938.

001818

19  
5

Alchem

38/10/3

Herrn Prof. Martin,  
Herrn Dr. Engemann.

70004

Betr.: 2. Bericht über die Aromatisierung von aliphatischen Kohlenwasserstoffen.

In Fortführung des Berichtes vom 24.2.1938 über die Aromatisierung von Hepten und Heptan soll im folgenden über die seit März dieses Jahres in Zusammenarbeit mit Dr. Rottig durchgeführten Versuche zur Aromatisierung von aliphatischen Kohlenwasserstoffen berichtet werden. Als Ausgangsstoffe dienten zunächst auch wieder vornehmlich Hepten und Heptan. Später wurden jedoch auch Versuche mit Octen, Octan, Nonen und Nonan sowie mit Fraktionen von Crackbenzin und A-Kohlenbenzin ausgeführt. Die erforderlichen reinen Ausgangsmaterialien wurden durch mehrmalige Fraktionierung bzw. durch vorherige Hydrierung u. nachfolgende Fraktionierung aus den entsprechenden Crackbenzin- und A-Kohlenbenzinfraaktionen gewonnen, mit Ausnahme des Heptans, das von der I.G. bezogen wurde.

Die Versuchsordnung blieb in wesentlichen die gleiche wie früher. Auf das fraktionierte Abscheiden der bei den Versuchen entstehenden gasförmigen Produkte durch Kühlung mit flüssiger Luft wurde allerdings jetzt verzichtet. Nach Passieren des Vorstromes mit Wasserkühler, in dem sich der größte Teil der Flüssigprodukte abscheidet, wird das Gas durch eine auf etwa  $-30^{\circ}\text{C}$  gekühlte Vorlage geleitet und dann in einer Gasuhr gemessen. Eine Gasprobe wird mit einer evakuierten Flasche gezogen. Das in der gekühlten Vorlage anfallende Kondensat wird dem Flüssigprodukt beigegeben. Als "Endgas" wird also im folgenden ( nicht wie im 1. Bericht ) das gesamte beim Versuch anfallende Gas bezeichnet.

Eine Zusammenfassung über die Herstellung der Kontakte ist in einem besonderen Bericht von Dr. Rottig gegeben worden.

Die durchgeführten Aromatisierungsversuche lassen sich in 2 Gruppen einteilen:

- I. Versuche mit A-Kohlenhaltigen Katalysatoren,
- II. Versuche mit A-Kohlenfreien Katalysatoren.

Die Versuche der I. Gruppe ergaben sehr günstige Resultate, mussten aber schliesslich doch abgebrochen werden, da sich herausstellte, dass eine brauchbare Regenerierung A-Kohlhaltiger Kontakte nicht durchführbar ist. Bei den Versuchen der II. Gruppe traten zunächst grosse Schwierigkeiten auf, die vor allem darin bestanden, dass sich mit den meisten Trägermaterialien eine Aromatisierung der Olefinkohlenwasserstoffe nicht erreichen liess. Durch die Verwendung von  $MgO$  als Trägersubstanz mit geeigneten Mengen Katalysatorsubstanz liess sich jedoch auch diese Schwierigkeiten überwinden. Es ist uns heute möglich, mit Kontakten der II. Gruppe dieselben Ausbeuten an Aromaten zu erzielen wie mit A-Kohlhaltigen Kontakten, wobei sich ausserdem diese Kontakte in einfacher Weise regenerieren lassen und bisher selbst nach 4 - 6 wöchigen Betriebszeiten kein Nachlassen ihrer Wirksamkeit zeigten.

I. Versuche mit A-Kohlhaltigen Katalysatoren.

A. Ausgangsprodukt: Heptan.

Die im Januar begonnenen Versuche zur Erhöhung der Lebensdauer von A-Kohl-Kontakten durch stufenweise Temperaturerhöhung, über die am 24.2. schon berichtet worden ist, wurden fortgeführt. So ergab ein Versuch, der mit  $ZnO-Cr_2O_3$ -Kontakt auf Solvobon gefahren wurde, bei langsamer Temperatursteigerung von  $420^\circ$  bis auf  $560^\circ$  (stufenweise zunächst etwa alle 20 Stunden um  $5^\circ$  erhöht) folgende Resultate:

Ausgangsprodukt Heptan

Druck 1 ata

Kontaktmenge ca.  $300 \text{ cm}^3$

$28 \text{ cm}^3/\text{h}$  Einsatz

Bis zur 250. Stunde wurde mit  $4 \text{ l/h}$   $H_2$ -Trägergas gefahren. Tolnolgehalt des anfallenden Flüssigproduktes konstant etwa 15 Vol%.

Temperatur	1.-250. Stunde	250-292. Stunde	292.-312. Stunde
	420 - 500	500 - 540	540 - 560
Vol% $H_2$	87	81	63
Endgas " $C_nH_{2n}$	2	2	11
" $C_nH_{2n+2}$	11	17	26
Verh. Tolnol: (Gas + G) bei den ungewaschenen Produkten	72:28	63:37	44 : 56

Man erkennt, dass die obere Grenze der Temperatursteigerung etwa mit  $540^{\circ}$  erreicht ist, da oberhalb dieser Temperatur die Cracking doch zu stark wird. Ingesamt wurden bei diesem Versuch über ca. 100 g Aktivkohle mit 13 g  $Cr_2O_3$  und 14 g  $SnO$  ca. 5650 g Heptan geleitet. Dabei entstanden ca. 960 g Toluol.

Interessant ist in diesem Zusammenhang ein Versuch, bei dem bei gleichbleibender Temperatur von  $460^{\circ}$  über denselben Kontakt bei sonst gleichem Bedingungen ( allerdings ohne  $H_2$ -tränergas ) Heptan solange übergeleitet wurde, bis das anfallende Flüssigprodukt unter 10% Toluol enthält. ( Versuchsdauer ca. 90 Stunden ). Bei einem Verhältnis von Toluol:(Gas + G) bei den umgewandelten Produkten von 72 : 28 sind entstanden hier mit 100 g Aktivkohle nur ca. 490 g Toluol, statt wie beim obigen Versuch in den ersten 290 Stunden (  $420 - 540^{\circ}$  ) ca. 900 g Toluol.

In 1. Bericht wurde schon dargelegt, dass die Aktivitätsverminderung der Kontakte durch auf der Kontaktfläche abgeschiedene kohlenstoffhaltige Zersetzungsprodukte bedingt ist. Ganz unterdrücken liessen sich diese Abscheidungen nicht. Es musste daher ein Weg gefunden werden, diese inaktiven kohlenstoffhaltigen Abscheidungen von der Kontaktfläche herunterzubringen. Zunächst versuchten wir, durch Zugabe von Wasserdampf bei der Reaktion oder auch in geeigneten Abständen nach der Reaktion nach der Gleichung  $C + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 2 H_2$  dieses Ziel zu erreichen. Es zeigte sich jedoch, dass die dabei entfernte Kohlenstoffmenge nur höchstens  $1/4$  der selbst bei Verwendung von Heptan abgeschiedenen Kohlenstoffmenge ausmacht.

Eine weitere Möglichkeit bestand darin, die abgeschiedenen kohlenstoffhaltigen Produkte mit Kohlendioxid bei Temperaturen von 800 - 900°C abzubrennen bzw. zu aktivieren. Versuche mit angebrachten Zinkchromat-Kontakten (  $K_7$  ) zeigten, dass die Adsorptionsfähigkeit der so regenerierten Kontakte gegenüber Eutan bei Abbränden von ca. 20 Gew% noch grösser war als die frischer Kontakte. Die Aktivität bezüglich der Aromatisierung war zu Anfang ebenfalls fast wie die des <sup>alten</sup> gebrauchten Kontaktes, fiel dann aber doch wesentlich schneller ab. Der oben beschriebene Versuch wurde mit dem bei  $850^{\circ}$  mit  $CO_2$  regenerierten Kontakt weitergefahren. Während vorher bei Selbsthaltung von 15Vol% Toluol in den Flüssigprodukten nach 250 Stunden die  $500^{\circ}$ Grenze erreicht war, dauerte dies jetzt nur 120 Stunden.

700546

001821

Die Kontaktwirkung war allerdings immer noch eine spezifische, es fiel ein farbloses, nur Hepten, Heptan und Toluol enthaltendes Flüssigprodukt an, das Toluol:(Gas + C)-Verhältnis war ca. 70 : 30. Möglicherweise ist die schnellere Erlebung der Kontaktwirksamkeit z.B. auch auf die bei der Regenerierung teilweise eingetretene, deutlich erkennbare Reduktion des ZnO zu Zn zurückzuführen. Versuche mit Zn-freien  $Cr_2O_3$ -Kontakten waren in Vorbereitung, wurden aber noch nicht durchgeführt.

Das  $CO_2$ -Regenerierverfahren lässt sich mit Erfolg nur bei Temperaturen oberhalb  $300^\circ$  durchführen. Um die Regenerierung bei technisch günstigeren Bedingungen ausführen zu können, wurden die Versuche wieder aufgenommen, die kohlenstoffhaltigen Abscheidungen mit Luft von der Kontaktsoberfläche abzubrennen. Diese Versuche waren bisher hauptsächlich an apparativen Schwierigkeiten gescheitert. Wurde nämlich Luft durch das Reaktionsrohr geleitet, so wurde die zu erst im Rohr liegende Kohlenkontaktschicht sehr stark angegriffen, während die dahinter befindlichen Anteile überhaupt kaum verändert wurden. Daher wurden die Versuche jetzt in einem besonderen Ofen durchgeführt, in dem die auf bestimmte Temperatur vorerhitzte Luft eine nur 5 - 10 cm hohe Kontaktschicht passierte. Verwendet wurden ausgebrauchte  $ZnO-Cr_2O_3$ -Kontakte mit einem Schüttgewicht von etwa 0,53 - 0,58. Wie aus Abb. 1 hervorgeht, besteht eine einigermaßen befriedigende Beziehung zwischen der Temperatur und Abbrandmenge pro Stunde. In der Abb. 1 ist als abgebrannte Menge einmal die tatsächlich gemessene Gewichts-differenz und einmal die aus der  $CO_2$ -Entwicklung berechnete Menge Abbrand eingetragen. Bei Temperaturen oberhalb  $300^\circ$  trat bei den gewählten Versuchsbedingungen eine Zündung der Aktivkohle ein. Frische Kontakte zündeten früher. Ein frischer Zirkonchromat-Kontakt entzündete z.B. schon bei  $200^\circ C$ . Der frische Kontakt  $K_7$  hat ein Schüttgewicht von 0,45, der ausgebrauchte Kontakt  $K_7$  hat ein Schüttgewicht von 0,58. Folglich müssen, bezogen auf den ausgebrauchten Kontakt, etwa 20 Gew. abgebrannt werden, um die abgelagerten kohlenstoffhaltigen Produkte zu entfernen. Bei  $300\text{ cm}^3 = 170\text{ g}$  ausgebrauchten Kontakt wären das etwa 34 g Abbrand. Die Regenerierzeit dauert also bei den in Abb. 1 angegebenen Bedingungen etwa 7 Stunden.

Die so regenerierten Kontakte zeigten in der ersten Zeit nach der Regenerierung eine recht gute Aromatisierung und Aktivität. Um die anfängliche Wirksamkeit eines Kontaktes zu messen,

700548  
001822

wurde die sog. Wasserstoffzahl bestimmt, das ist die Menge  $H_2$ , die von 25 cm<sup>3</sup> Kontakt in 1,5 Stunden bei 450° und Zugabe von 0,7 cm<sup>3</sup>/10 Minuten Heptan entwickelt wird. (kleiner Versuchsofen mit 16 cm langem Reaktionsrohr). Die Wasserstoffzahl des frischen ZnO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Solvorbes-Kontaktes (K<sub>7</sub>) war etwa 2800 - 3000, die ausgebrauchter Kontakte etwa 400 - 700, die mit Luft bei 230 - 250° regenerierter Kontakte ca. 2000. Leider fiel aber die anfänglich verhältnismässig gute Aktivität der regenerierten Kontakte im weiteren Verlauf des Versuches erheblich rascher ab als die frischer Kontakte.

Da also die Regenerierung sehr oft durchzuführen wäre, musste versucht werden, bei der gleichen Temperatur zu regenerieren, bei der auch die Reaktion stattfindet. Dies gelang durch die Anwendung von Unterdruck und Verdünnung des O<sub>2</sub>-Gehaltes des Regeneriergases (Luft-Stickstoff-Mischung). In Abb.2) sind für ausgebrauchte Zinkchromatkontakte die Angaben über "g/h Abbrand" in Abhängigkeit vom O<sub>2</sub>-Gehalt des verwendeten Gases aufgetragen. Die Temperaturen betragen 450 - 460°, der Druck war 35 - 40 mm Hg. Die Zeitsdauer der Regenerierung richtet sich nach der Beladung der Kontakte mit kohlenstoffhaltigen Produkten. Sie betrug z.B. bei den Versuchen R<sub>33</sub> und R<sub>35</sub> je 3 Stunden.

Wie aber Abb.3 zeigt, in der 2 Versuchsreihen mit ZnO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Kontakt (K<sub>7</sub>) dargestellt sind, ist der Erfolg der Regenerierungen sehr klein. Es wurde zwar bei den Regenerierungen durch geeignete Wahl der Versuchsbedingungen nennenswert jeweils die vorher in der Reaktionsperiode abgeschiedene Kohlenstoffschicht abgebrannt, die Aktivität ist auch nach der Regenerierung anfänglich etwas aufgehessert, im grossen und ganzen ergibt sich jedoch das normale Bild des Abfalles der Kontaktaktivität. Deutlich zeigt das auch Abb.4). Die beiden dort eingetragenen Versuche H<sub>151</sub> und H<sub>152</sub> wurden mit dem Kontakt K<sub>54</sub> gefahren, der zur innigeren Durchmischung des Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit der Aktivkohle durch Tränkung der Kohle im Vakuum mit Chromsäurelösung hergestellt worden war. Bei Versuch H<sub>151</sub> wurde nach je 10 - 12 Reaktionsstunden 1/2 Stunde Regenerierung im Reaktionsrohr bei 30 mm Hg mit einer entsprechenden Menge Luft-H<sub>2</sub>-Mischung (1:2) vorgenommen. Wie sich später beim Anbau des Kontaktes zeigte, waren hierbei aber nur die ersten 5 - 10 cm der Kontaktschicht angegriffen worden. Hier war die Kohle unter Zurücklassung eines Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-skelettes restlos verbrannt.

001823

Der Versuch H<sub>151</sub> gibt daher wohl den normalen Aktivitätsabfall des Kontaktes K<sub>64</sub> wieder. Bei Versuch H<sub>152</sub> wurde der Kontakt nun alle 10 Stunden ausgebaut und im oben beschriebenen Regenerierofen bei 35 - 40 mm Hg mit 100 l/h Luft-H<sub>2</sub>-Mischung (1:2) bei 450 - 460° je etwa eine Stunde regeneriert. Die abgebrannten Mengen waren immer etwa doppelt so gross als die in der Reaktionszeit abgeschiedenen Kohlenstoffhaltigen Produkte. Die Schüttgewichte der Kontakte waren vor der Regenerierung etwa 0,42 - 0,43, nach der Regenerierung etwa 0,39 - 0,40. Da der Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator nicht nur an der Oberfläche der Kohlentelchen sass, sondern, wie die Skelette von Versuch H<sub>151</sub> zeigen, innig mit der Kohle vermischt waren, hätte das etwas zu starke Abbrennen nicht schaden können. Die Dichte-Zeitkurve des Versuches H<sub>152</sub> in Abb.4 zeigt jedoch, dass trotz anfänglich kleiner Spitzen gleich nach der Regenerierung das Gesamtbild sich mit dem des nicht regenerierten Kontaktes von Versuch H<sub>151</sub> deckt.

Auch eine noch öfter durchgeführte Regenerierung hatte kein besseres Ergebnis. In Abb.5 ist die Dichte-Zeitkurve von Versuch H<sub>161</sub> aufgetragen, bei dem der durch Vakuumtränkung von Solvorben-Kohle mit Zinkchromat hergestellte Kontakt (K<sub>7a</sub>) alle 5 Stunden ausgebaut und regeneriert wurde.

Eine Erklärung für das Versagen der Regenerierungen kann nicht gegeben werden. Vielleicht findet, gerade bei den Regenerierungen bei 450°, doch eine örtlich begrenzte, sehr starke Überhitzung statt, die Schädigungen des Katalysators bewirkt. Vielleicht aber brennen auch bei der Regenerierung in wesentlichen gerade nur aktive Stellen des Kohlekontaktes ab u. die inaktiven, neu gebildeten kohlenstoffhaltigen Abscheidungen bleiben bestehen.

Diese letztere Ansicht scheint durch den Versuch H<sub>155</sub> bestätigt zu werden. Der zu diesem Versuch verwendete Kontakt war ein Kieselgur-Solvorbenkohle-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Kontakt mit einem Verhältnis von Kieselgur:Aktivkohle von 5:1. Er wurde bei 450° mit Luft-H<sub>2</sub>-Mischung in derselben Weise wie ein A-Kohlekontakt regeneriert. Wie Abb.6 voranschaulicht, hatten die ersten Regenerierungen einen recht schönen Erfolg, da hier durch das Fehlen grösserer Aktivkohlemengen auf der Kontaktoberfläche wohl in der Hauptsache zunächst die auf der Kontaktoberfläche abgelagerten kohlenstoffhaltigen Sauerstoffprodukte abgebrannt

wurden und die Katalysatoroberfläche so wieder frei wurde. In dem Masse aber wie durch wiederholte Regenerierungen auch die im Innern des Kontaktes befindliche Aktivkohle herausgebrannt wurde, erlahmte die Kontaktaktivität. ( Vgl. dazu Tabelle 1 ! )

B. Ausgangsprodukte: Octan u. Nonan.

Die ersten Versuche zur Aromatisierung von Octan u. Nonan wurden mit Aktivkohlekontakten ( R<sub>7</sub> ) durchgeführt. Aus Ausgangsprodukte dienten verhältnismässig scharf geschnittene A-Kohlenbenzinfractionen, die s.T. vorher über Fischer-Kontakt hydriert worden waren. Abb.7 zeigt die Siedeanalyse einer hydrierten Oktafraktion, die anscheinend noch Anteile von Isnonan enthielt. In Abb.8 ist die Analyse eines bei der Aromatisierung dieses Oktans anfallenden Flüssigproduktes dargestellt. Da die Siedeanalyse in der kleinen Jantsenkolonne ausgeführt wurde, ist keine scharfe Trennung erfolgt. Man erkennt jedoch deutlich das Vorhandensein der Xylolfraction und einer allerdings nicht stark ausgeprägten Toluolfraction.

Zur Aromatisierung eignen sich in gleicher Weise die hydrierte als auch die nicht hydrierte Oktafraktion des A-Kohlenbenzins. Tabelle 2 bringt eine Zusammenstellung der Versuchsergebnisse. Man erreicht ein Verhältnis von Aromaten:Gas bei dem umgewandelten Produkten von etwa 75:25. Bei der Berechnung dieser Zahlen sind allerdings die durch Bildung kohlenstoffhaltiger Produkte auf der Kontaktoberfläche verursachten Verluste so wie die ungeklärten Verluste nicht berücksichtigt. Dass die Abscheidung dieser Produkte stärker erfolgte als bei den Heptanversuchen, erkennt man an dem im Vergleich zu den Heptanversuchen erheblich stärkeren Absinken der Kontaktwirksamkeit. (Vgl. die Dichte-Zeitkurven der Abb. 9 und 41 ).

Noch schneller erlahmt die Kontaktaktivität beim Durchsatz von Nonanfraktionen. Aus Abb.10 sind die Dichte-Zeitkurven von 2 Nonanversuchen, aus Tabelle 2 die dazu gehörigen Versuchsergebnisse ersichtlich. Auch hier ist anscheinend kein grosser Einfluss des Olefingehaltes der verwendeten Ausgangsstoffe vorhanden. In den Abb.11 und 12 sind Analysen des Ausgangsmaterials und des aromatischen Produktes dargestellt. Wie aus der von Dipl.-Ing.Scheibe durchgeführten genaueren Untersuchung des letzteren Produktes hervorgeht, enthält dies etwa 4 % Toluol, 5 %

700534

001825

Xylol und Äthylbenzol und 23% Propylbenzol und Äthyltoluol.-

## II. Versuche mit A-kohlfreien Katalysatoren.

### A. Ausgangsprodukt: Heptan u. Hepton.

Im ersten Bericht war schon die Vermutung ausgesprochen worden, dass das Versagen der Kontakte mit anderen Trägermaterialien als Aktivkohle auf die Wahl des Ausgangsproduktes zurückzuführen wäre. Die damaligen Versuche mit A-kohlfreien Kontakten waren alle mit Hepton durchgeführt worden. Es hatten sich dabei gelbgefärbte Flüssigprodukte von verhältnismässig hoher Dichte gebildet. Wie die Siedeanalysen jedoch gezeigt hatten, war die Dichteerhöhung zum Überwiegenden Teil nicht durch die Bildung von Toluol bedingt, sondern durch das Entstehen hochsiedender, verharzender Stoffe. Alle damals untersuchten Trägermassen: Bismut, Silicagel, Kieselgur, Granusil, Ton, Sterchemol hatten dasselbe Resultat. Ein Versuch mit einem aus  $Cr_2O_3$  ohne Trägermaterial bestehenden Kontakt sich überraschenderweise heraus, er ergab ein Flüssigprodukt mit 18 % Toluol, das nur sehr wenig von den verharzenden Substanzen enthält. Das zeigte, dass die Trägermassen wie Bismutstein, Granusil usw. auf das verwendete Hepton in irgend einer Weise, vielleicht polymerisierend, einwirkten und dass das in Vergleich zu den Aktivkohleträgermassen sehr schlechte Arbeiten dieser Materialien nicht nur durch die schlechtere Adsorptionskraft als vielmehr auch durch störende Nebeneinflüsse dieser Trägermassen auf das damals als Ausgangsprodukt verwendete Hepton bedingt war. Einen Beweis hierfür brachten Versuche mit denselben Kontakten, die nicht mit Hepton sondern mit Heptan gefahren wurden. Es wurden dabei völlig farblose Flüssigprodukte erhalten, die

beim  $ZnO-Cr_2O_3$ -Silicagel-Kontakt etwa 5 Vol% Toluol,  
beim  $ZnO-Cr_2O_3$ -Kieselgur-Kontakt etwa 10 " Toluol  
u. beim  $ZnO-Cr_2O_3$ -Kieselgur-Kontakt etwa 20 " Toluol  
enthielten. Wurden die Versuche auf Hepton umgestellt, so vielen sofort wieder grüngelbe Produkte der gleichen Zusammensetzung an, wie sie im ersten Bericht beschrieben worden sind.

Alle diese  $Cr_2O_3$ -Fällungskontakte auf A-kohlfreien Trägermassen haben jedoch einen grossen Mangel, sie lassen sich nicht mit Luft regenerieren. So ergab ein  $Cr_2O_3$ -Kiesel-

Durchschrift



gur-Kontakt mit Heptan beim Versuch H<sub>99</sub> in den ersten 5 Stunden z.B. ein Flüssigprodukt mit 30 - 35 Vol% Toluol, nach der dann erfolgten Luftregenerierung ein Flüssigprodukt mit 3 Vol% Toluol. Auch eine Regenerierung mit Luft-N<sub>2</sub>-Mischung oder mit nitrosen Gasen führte nicht zum Ziel.

Ganz anders verhielten sich in dieser Beziehung die Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Zersetzungskontakte. So war z.B. ein durch Zersetzen von Chromnitrat auf Rinzstein dargestellter Kontakt bei etwa stündlicher Luftregenerierung 1 Monat lang ohne die geringste Einbuße seiner Aktivität in Betrieb. Durch verschiedene Versuche mit diesem Kontakt u. Heptan als Kinetzprodukt wurden die günstigsten Bedingungen festgestellt, in welchen Abständen und in welcher Weise die Regenerierungen durchgeführt werden müssen. In Abb. 13 sind die Dichte-Zeithurve und die Endgaskurve vom Versuch H<sub>102</sub> dargestellt. Bei diesem Versuch betrug die Reaktionszeit je 3 Stunden, die Regenerierzeit je 2 Stunden, und zwar wie folgt gegliedert:

bei einem Kontaktraum von 300 cm<sup>3</sup>

10' N<sub>2</sub> 5 l

60' Luft ca. 60 l

10' N<sub>2</sub> 5 l

40' N<sub>2</sub> ca. 30 l.

Man sieht, dass das Dichtemaximum meist erst in der zweiten Reaktionsstunde lag. Aus dem Kurvenverlauf der Perioden 6 u. 7, bei denen nach der Luftbehandlung kein Wasserstoff durchgegeben wurde, ist ersichtlich, dass die der Luftregenerierung nachfolgende Wasserstoffbehandlung erforderlich ist. Beim Versuch H<sub>103</sub> wurde nach je 2 Reaktionsstunden 1 Stunde Regenerierung nach folgendem Schema eingeschaltet:

5' N<sub>2</sub> 5 l

35' Luft 30 l

5' N<sub>2</sub> 5 l

15' N<sub>2</sub> 25 l

Wie Abb. 14 zeigt, ist jetzt die Umsatzung in der zweiten Stunde immer schlechter als in der ersten Stunde. Bei stündlicher Regenerierung liegt die Maximalumsetzung in der 2. bis 3. Viertelstunde, wie aus Figur 15 zu erkennen ist, in der die pro 15 Minuten anfallende Endgasmenge, die bei den verwendeten Kontakt K<sub>53</sub> der erzielten Dichteerhöhung genau proportional ist, eingetragen ist. Bricht man die Reaktionsstunde daher

schon nach 45 Minuten ab, so vermeidet man die tiefen Abfälle der Endgas- u. somit der Dichtekurve und erzielt ein noch besseres Gesamtergebnis. Diese Verkürzung der Reaktionszeit war tragbar, da sich gleichzeitig auch eine Verringerung der Regenerierdauer ermöglichen liess, und zwar bis auf folgende Bedingungen:

2' H <sub>2</sub>	5 l
10' Luft	25 l
2' H <sub>2</sub>	5 l
5' H <sub>2</sub>	15 l

Eine weitere Verkürzung würde beim Kontakt K<sub>53</sub> nicht durchgeführt. Es wurde aber festgestellt, dass durch zu lange Luftbehandlung die Kontaktaktivität leidet. Der Kontakt braucht dann vor allem eine längere Zeit, ehe er wieder die Höchstausbeute ergibt. (Vgl. Versuch H<sub>102</sub> bei dem bei 60 Minuten dauernder Luftbehandlung das Maximum der Umsetzung erst in der zweiten Reaktionsstunde eintrat!)

Man wird also beim Einsatz von Heptan mit etwa 15 - 20 Minuten Regenerierdauer auskommen können. Das bedeutet aber bei einer Reaktionsdauer von 45 bzw. 60 Minuten ein Verhältnis von Regenerierung : Reaktion von ungefähr 1:3.

Wie später dargelegt, können diese mit K<sub>53</sub> und Heptan festgelegten Regenerierungsbedingungen für andere Kontakte und Ausgangsprodukte nicht als Norm angenommen werden.

Nicht alle Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Zersetzungskontakte ergaben mit Heptan die guten Umsätze und farblose Flüssigprodukte wie der auf Bimsstein aufgetragene Kontakt. So fielen z.B. bei einem Granit-Zersetzungskontakt stark gelbgefärbte, unangenehm stinkende Flüssigkeiten mit nur wenig erhöhter Dichte an. Ein Bausitzer-Zersetzungskontakt ergab ebenfalls Produkte mit nur höchstens 20 Vol% Toluol u. gleichzeitig merkwürdigerweise eine erhebliche Wasserbildung. Der Bimssteinsatzkontakt lieferte dagegen in allen Fällen mit Heptan praktisch farblose Flüssigprodukte. Die erzielte Dichteerhöhung war allerdings bei sonst gleichen Versuchsbedingungen nicht reproduzierbar. Derselbe Kontakt aus derselben Flasche ergab bei einem Versuch Flüssigkeiten mit 25 Vol% Toluol, bei einem anderen Versuch Flüssigkeiten mit 50 Vol% Toluol, ~~bei einem anderen Versuch~~ Dies unterschiedliche Verhalten konnte nicht geklärt werden. Entscheidende Bedeutung für die Güte einer Ofenfüllung haben die Aufheizbedingungen. In einigen Fällen versagte z.B. der Kontakt vollkommen. Dann

700553

001828

war entweder das frischgefüllte Kontaktrohr in einen noch zu heissen Ofen eingeschoben worden oder aber der Kontakt war bei Reaktionstemperatur zu lange ( 1 - 2 Stunden ) mit  $H_2$  oder  $H_2$  behandelt worden. Die in Tabelle 3 zusammengestellten Versuche auf dem Zinnsteinersetzungskontakt  $K_{53}$  und Heptan als Ausgangsprodukt zeigen daher verschiedene Ergebnisse. Deshalb sind in der Tabelle die einzelnen Kontaktfüllungen durch Indices bezeichnet. Bei sonst gleichen Bedingungen ergaben Versuche mit diesen verschiedenen Kontaktfüllungen z.B. folgende Werte:

Kontaktfüllung	Vol% Toluol in Flüssigprodukt
$K_{53a}$	14
$K_{53b}$	26
$K_{53c}$	40
$K_{53d}$	33
$K_{53e}$	50

Der Einfluss der Reaktionszeit ist aus den Daten der Versuche  $H_{162}$ ,  $H_{192}$  und  $H_{186}$  zu erkennen:

Versuch Nr.	Reaktionszeit in Min.	Vol% Toluol in Flüssigprodukt
$H_{162}$	60	50
$H_{192}$	45	54
$H_{186}$	30	58

Bei zweimaligen Durchsatz des Flüssigproduktes erhöht sich der Toluolgehalt von 47 Vol% auf 68 Vol% ( vgl.  $H_{168}$ ,  $H_{170}$  ).

Die Bedeutung der Aufenthaltszeit bzw. der Einsatzmenge ergibt sich aus den Resultaten der Versuche  $H_{192}$ ,  $H_{172}$  und  $H_{174}$ :

Versuch Nr.	cm <sup>3</sup> /h Einsatz	Vol% Toluol in Flüssigprodukt	Gew% Toluol bei dem ungew. Prod.	g Toluol/h / 100 cm <sup>3</sup> Kont
H <sub>192</sub>	28	54	80	10
H <sub>172</sub>	40	38	81	11
H <sub>174</sub>	56	32	78	13

Die Toluolgehalte der Flüssigkeiten fallen ab, die pro Stunde von 100 cm<sup>3</sup> Kontakt erzeugte Toluolmenge steigt dagegen an. Das Verhältnis Aromaten:Gas bleibt bei Verminderung des Einsatzes praktisch konstant.

Bezüglich der Verluste sei auf die Ausführungen im Abschnitt II B verwiesen.

Zusammenfassend ist zu sagen, dass man mit dem Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Einsteinerzsetzungskontakt K<sub>53</sub> und Heptan als Ausgangsprodukt bestenfalls - ohne Berücksichtigung der Verluste - etwa folgende Werte erhält:

bei 100 cm<sup>3</sup> Kontaktraum, einem Einsatz von 28 cm<sup>3</sup>/h, 480°, stündlicher Regenerierung und einmaligem Durchsatz

ein Endgas mit 90 - 95 Vol% H<sub>2</sub>.

ein Flüssigprodukt mit ca. 50 Vol% Toluol.

eine ~~Flüssig~~ Flüssigausbeute von ca. 90 Gew%

bei restloser Umsetzung etwa 80 Gew% Toluol u. 20 Gew% Gas.

bei einmaligem Durchsatz einen Ertrag von ca. 50 Gew% Toluol,

bezogen auf das eingesetzte Heptan.

Das anfallende Flüssigprodukt ist farblos. Es enthält, wie die Siedeanalysen zeigten, neben Heptan, Hepten, Toluol und kleinen Anteilen leichtsiedender Stoffe unter 1% verharrende, hochsiedende Anteile. ( Vgl. Abb.16 ).

Leider war der Kontakt K<sub>53</sub> nicht in gleicher Weise für die Aromatisierung von Olefinkohlenwasserstoffen geeignet. Wie bei den Fallungskontakten werden ~~jetzt~~ jetzt wieder beim Einsatz von Heptan grüngelbe, unangenehm siedende Flüssigprodukte erhalten, die in ihrer Zusammensetzung, wie Abb.17 veranschaulicht, den früher erhaltenen Produkten genau entsprechen. (Umlagerung des 1-Heptens in 3-Heptan, keine ausgeprägte Toluolfraktion, statt dessen hochsiedende, stark ungesättigte, verharrende Stoffe).

In Tabelle 4 sind die Versuche mit K<sub>53</sub> n-Heptan, bzw. Hepten-Heptangemischen zusammengestellt. Durch Veränderung der Temperatur oder der Durchlaufzeit z.B. durch Zugabe von

$H_2$ -Trägergas ist die Umsetzung nicht zu beeinflussen (vgl. H<sub>175</sub>, 177, 178, 209, 211). In allen Fällen wirkt scheinbar das Eisesteinmaterial stark polymerisierend auf die Olefinkohlenwasserstoffe ein. Beim Versuch H<sub>198</sub> wurde als Ausgangsprodukt ein bei 400° über  $Cr_2O_3$ -aktivkohlenkatalysierungskontakt teilweise hydriertes Hepten verwendet. Das auch hier negative Ergebnis ist auf Grund der Resultate der Versuche H<sub>200, 202, 204, 205</sub> zu verstehen. Diese Versuche zeigten nämlich, dass selbst verhältnismäßig kleine Mengen Hepten neben Heptan den Reaktionsverlauf empfindlich stören. Ein Gemisch aus 90% Heptan und 10% Hepten verhält sich schon ähnlich wie reines Heptan. Interessant ist auch das Ergebnis von Versuch H<sub>199</sub>, bei dem ein über Fischerkontakt in der Gasphase hydriertes Hepten eingesetzt wurde, das zwar weitgehend gesättigt war, aber, wie Abb. 18 zeigt, neben Heptan vor allem bei 90 - 95° Fraktionen enthält, die nach Jodsahl und Dichte als Isoheptane anzusehen sind. Auch in diesem Falle versagte der Kontakt H<sub>53</sub> vollständig.

Ein ähnliches Verhalten zeigte der Kontakt H<sub>32</sub> ein auf Eisestein durch Zersetzen von Ammonchromat dargestellter Katalysator, der mit Heptan noch bessere Umsätze ergab als H<sub>53</sub> mit der Isoverbindungen enthaltenden Fraktion 90 - 95° aber ebenfalls schlechter arbeitete (vgl. Tab. 5).

Mit H<sub>32</sub> u. Heptan ergaben sich - wiederum ohne Berücksichtigung der Verluste, folgende Werte:

bei 300 cm<sup>3</sup> Kontaktraum, eines Einsatz von 28 cm<sup>3</sup>/h, 400°.

stündlicher Regenerierung und einmaligen Durchsatz

ein Erdgas mit ca. 95 Vol%  $H_2$

ein farbloses Flüssigprodukt mit ca. 95 Vol% Toluol

eine Flüssigschwarte von ca. 87 Gew%

bei restloser Umsetzung etwa 85 Gew% Toluol u. 15 Gew% Gas

Bei einmaligen Durchsatz ein Ertrag von ca. 75 Gew% Toluol bezogen auf eingesetztes Heptan.

Wie ein Kurzversuch zeigte, war der Kontakt H<sub>32</sub> wie der Kontakt H<sub>53</sub> zur Umsetzung von Heptan nicht brauchbar, es fielen dieselben grüngefärbten Flüssigprodukte an.

Auf Grund einiger Literaturstellen, in denen siliciumhaltige Massen speziell als zur Polymerisation von Olefin-

kohlenwasserstoffien geeignete Katalysatoren beschrieben worden waren, entschlossen wir uns, auf siliciumhaltige Trägermaterialien zu verzichten, um so vielleicht auch Kontakte zu finden, die zur Aromatisierung von Olefinkohlenwasserstoffen geeignet seien. Wir wählten als Trägermasse  $MgO$ , das durch Calcinieren aus Magnesit hergestellt wurde. ( Vgl. Bericht von Dr. Rottig über die Herstellung der Kontakte ). In der Tat hatte ein aus Chromnitrat dargestellter  $Cr_2O_3$ - $MgO$ -Zeretzungskontakt (  $K_{84}$  ) nicht die unangenehme, polymerisierende Wirkung auf Olefinkohlenwasserstoffe. Das beim Einsatz von Hepten anfallende Flüssigprodukt war wie die beim Durchsatz von Heptan erhaltenen Produkte vollkommen klar und farblos.

Die mit diesem Kontakt erzielten Ausbeuten waren allerdings zunächst noch recht schlecht. Besonders bemerkenswert war die beobachtete starke Cracking. So enthielt das Endgas sowohl die Verwendung von Heptan als auch von Hepten nur etwa 70 Vol%  $H_2$ . Entsprechend war das Toluol-Gasverhältnis bei den umgewandelten Produkten nur etwa 50:50. Als Grund für dieses Verhalten wurde die zu geringe Bedeckung der  $MgO$ -Stücke mit  $Cr_2O_3$ -Katalysator erkannt. Die anfangs auf der Oberfläche haftende Oxydschicht fiel schon beim Einfüllen des Kontaktes zum grossen Teil ab und die zurückbleibenden, nur wenig  $Cr_2O_3$  enthaltenden Stücke bewirkten dann die starke Cracking. Es gelang aber schliesslich, Kontakte herzustellen, die ca. 10 Gew.-%  $Cr_2O_3$  enthielten. Als besonders gut erwies sich ein durch Zersetzen von Ammonchromat auf  $MgO$  hergestellter Kontakt (  $K_{87}$  ).

In Tab. 6 sind die mit  $MgO$ -Zeretzungskontakten durchgeführten Versuche zusammengestellt. Die mit Heptan erzielten Umsätze erreichen selbst bei  $500^\circ$  nicht die guten Werte wie bei den Versuchen mit Ammonchromat-Einsatzkontakt bei  $480^\circ$ . Als Folge der höheren Versuchstemperatur tritt eine stärkere Cracking ein, das Toluol-Gasverhältnis bei den umgewandelten Produkten liegt statt bei 80 : 20 bei 75 : 25, das Endgas enthält statt 90 - 95 Vol%  $H_2$  nur 85 - 90 Vol%  $H_2$ .

Besüglich der Verluste vgl. die Ausführungen in Abschnitt II<sub>3</sub>.

Ohne Berücksichtigung der Verluste ergeben sich

001832  
190557

bestenfalls etwa folgende Werte:

bei 300 cm<sup>3</sup> Kontaktraum, einem Einsatz von 40 cm<sup>3</sup>/h, 500°,  
stündlicher Regenerierung und einmaligem Durchsatz  
ein Endgas mit 85 - 90 Vol% H<sub>2</sub>  
ein farbloses Flüssigprodukt mit ca. 60 Vol% Toluol,  
eine Flüssigabgabe von ca. 30 Gew%  
bei restloser Umsetzung etwa 74 Gew% Toluol und 26 Gew% Gas  
bei einmaligem Durchsatz ein Ertrag von ca. 54 Gew% Toluol,  
bezogen auf eingesetztes Heptan.

Die Umsetzung von Heptan geht jetzt - wie früher bei den  
A-Kohlekontakten ( vgl. 1. Bericht ) - besser als die von Heptan.  
Bei 300 cm<sup>3</sup> Kontaktraum, einem Einsatz von 28 cm<sup>3</sup>/h, 480°,  
stündlicher Regenerierung und einmaligem Durchsatz werden -  
ohne Berücksichtigung der Verluste - bestenfalls erhalten  
ein Endgas mit 90 - 95 Vol% H<sub>2</sub>  
ein farbloses Flüssigprodukt mit ca. 85 Vol% Toluol,  
eine Flüssigabgabe von ca. 95 Gew%,  
bei restloser Umsetzung etwa 80 - 85% Toluol und 20 - 15 Gew.%  
Gas,  
bei einmaligem Durchsatz ein Ertrag von ca. 73 Gew% Toluol, be-  
zogen auf eingesetztes Heptan.

Bemerkenswert ist die wie bei A-Kohle-Kontakten gleich-  
zeitig mit der Aromatisierung verlaufende Hydrierung. Die Jod-  
zahl fällt von 250 auf 10.

Selbst breiter geschnittene Heptanfraktion mit dem Siede-  
bereich 90 - 99° lässt sich noch recht gut aromatisieren, das  
dort anfallende Flüssigprodukt enthält etwa 65 Vol% Toluol.

Bei den Versuchen mit H<sub>2</sub>-Kontakten wurden zunächst die  
mit dem Rinssteinkontakt festgelegten Regenerierbedingungen  
übernommen, also 45 bzw. 60 Minuten Reaktion u. ca. 15 bis 20  
Minuten Regenerierung ( 10 Minuten Luftbehandlung ). Es erwies  
sich jedoch, dass beim Einsatz von Heptan die stündliche Regene-  
rierung nicht notwendig war. Die Endgasmenge zeigte selbst nach  
1,5 Stunden keinen Abfall, der H<sub>2</sub>-Gehalt der in jeweils 15 Minu-  
ten gezogenen Gasproben und die Dichte der pro 15 Minuten an-  
fallenden Flüssigprodukte stiegen sogar noch etwas an. Man wird  
also die Reaktionszeit vielleicht auf 2 Stunden verlängern kön-  
nen. Die 10 Minuten dauernde Luftbehandlung ist reichlich bewir-  
ken. Der CO<sub>2</sub>-Gehalt des Regeneriergases ist schon nach 6 Minu-  
ten unter 1% gesunken. Bei Verringerung der Regenerierzeit viel-  
leicht auf 10 Minuten und Verlängerung der Reaktionszeit auf

etwa 2 Stunden würde sich dann ein Verhältnis von Regenerierung : Reaktion von etwa 1 : 12 ergeben.

B. AUSGANGSPRODUKTE: Octan u. Octan-Octanfraktionen.

Die Bedeutung des  $Cr_2O_3$ - $HgO$ -Kontakte ergab sich besonders bei den Versuchen zur Aromatisierung von Octan, Nonan und größeren Fraktionen des  $\lambda$ -Kohlenwassers, denn der  $Cr_2O_3$ -Bismutkontakt brauchte ja nicht nur praktisch olefinfreie Produkte - die Herstellung solcher Stoffe wäre durch entsprechende vorherige Hydrierung möglich gewesen - , sondern war auch gegenüber geringen Beimengungen anderer gesättigter Stoffe (Isoparaffine ? ), die bei der Hydrierung neben den normalen Kohlenwasserstoffen entstanden, sehr empfindlich. Mit dem  $Cr_2O_3$ - $HgO$ -Kontakt dagegen war es jetzt möglich, auch ganz oder teilweise ungesättigte Octan- oder Nonanfraktionen, ja sogar breiter geschnittene  $\lambda$ -Kohlenwasserstofffraktionen mit allen darin enthaltenen Kohlenwasserstoffarten mit guter Ausbeute zu aromatisieren.

Eine Zusammenfassung der mit den beiden Bismut-Kontakten  $K_{53}$  und  $K_{62}$  und mit dem  $HgO$ -Kontakt  $K_{67}$  durchgeführten Versuche zur Aromatisierung von Octan und von Octan-Octanfraktionen bringt Tabelle 7. Die in der Tabelle angegebenen Zahlen über den Aromatengehalt der Flüssigprodukte sind u. f. aus Blot- und Siedekurven von Destillationen berechnet, u. f. auf Grund der Gesamtdichte und Jodzahl geschätzt. Wie bei den Heptanversuchen waren die mit verschiedenen Kontaktfüllungen von  $K_{53}$  bei gleichartigem Ausgangsprodukt erzielten Ausbeuten recht verschieden:

Versuchs Nr.	Kontaktfüllung	Vol% Aromaten in den Flüssigprodukten
H 106	$K_{53b}$	15
H 127	$K_{53d}$	20
H 187	$K_{53e}$	30

Mit reiner Octanfraktion ( 125 - 126° ) gaben die beiden Bismutkontakte Umsätze, die nur wenig schlechter waren als die mit reinem Heptan erhaltenen Werte.



00183459

I. Aus Chromnitrat hergestellter Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Kontakt E<sub>53e</sub>

Bei 300 cm<sup>3</sup> Kontaktraum, einem Einsatz von 28 cm<sup>3</sup>/h, 480°, halbtäglicher Regenerierung und einmaligen Durchsatz - ohne Berücksichtigung der Verluste - ein Endgas mit ca. 85 Vol% H<sub>2</sub>, ein farbloses Flüssigprodukt mit ca. 59 Vol% Aromaten, eine Flüssigaubeute von ca. 84 Gew%, bei restloser Umsetzung etwa 74 Gew% Aromaten und 26 Gew% GGG, bei einmaligen Durchsatz ein Ertrag von ca. 46 Gew% Aromaten, bezogen auf eingesetztes Octan.

II. Aus Ammonchromat hergestellter Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Kontakt E<sub>82</sub>

Bei 300 cm<sup>3</sup> Kontaktraum, einem Einsatz von 28 cm<sup>3</sup>/h, 480°, stündlicher Regenerierung und einmaligen Durchsatz - ohne Berücksichtigung der Verluste ein Endgas mit ca. 85 Vol% H<sub>2</sub>, ein farbloses Flüssigprodukt mit ca. 60 Vol% Aromaten, eine Flüssigaubeute ca. 82 Gew%, bei restloser Umsetzung etwa 79 Gew% Aromaten u. 26 Gew% GGG, bei einmaligen Durchsatz ein Ertrag von ca. 51 Gew% Aromaten, bezogen auf eingesetztes Octan.

Beim Einsatz breiterer Fraktionen, z.B. für hydriertes Fraktion 120 - 130°, fallen die Ausbeuten:

Vers.Nr.	Kontakt Nr.	Ausgangsprodukt	Vol% Aromaten in dem Flüssigprodukt
H <sub>180</sub>	E <sub>53e</sub>	125-126° J.Z.O.	50
H <sub>187</sub>	"	120-130° J.Z.1	30
H <sub>228</sub>	E <sub>82</sub>	125-126° S.Z.O.	60
H <sub>229</sub>	"	120-130° J.Z.O.	20

Noch schlechter wird der Umsatz bei Verwendung von olefinhaltigen Fraktionen. Der MgO-Kontakt jedoch gibt auch hier gute Werte

Vers.Nr.	Kontakt Nr.	Ausgangsprodukt	Vol% Aromaten in den Flüssigprodukten
H <sub>193</sub>	K <sub>53a</sub>	120-130° J.Z.52	16
H <sub>241</sub>	K <sub>87</sub>	120-130° J.Z.52	42

Bei den Octanversuchen wurde etwa in derselben Weise regeneriert wie bei den Heptanversuchen. Beim Kontakt K<sub>53</sub> zeigte sich, dass der Abfall der Aktivität beim Einsatz von Octan stärker ausgeprägt war als bei Verwendung von Heptan. Ein Vergleich der Abb.19 mit Abb.15 zeigt s.B., dass schon der 3. Viertelstunde einer Reaktionsstunde die Endgasmenge hier sehr klein war. Die Reaktionszeit wurde daher in den späteren Versuchen mit K<sub>53</sub> auf 30' verkürzt.

Bei den Versuchen mit dem Kontakt K<sub>87</sub> betrug die Reaktionszeit 45 Minuten. Die viertelstündlich gezogenen Endgasproben gaben folgendes Bild:

	Vol%			Vol%		
	H <sub>2</sub>	CnH <sub>2n</sub>	CnH <sub>2n+2</sub>	H <sub>2</sub>	CnH <sub>2n</sub>	CnH <sub>2n+2</sub>
nach 15 Minuten	83	5	12	86	4	10
" 30 "	74	9	17	78	6	15
" 45 "	70	10	19	75	9	16

Auch hier konnte also im Gegensatz zu den Heptanversuchen ein starker Abfall der Aromatisierungsaktivität ( d.h. also eine Abnahme der H<sub>2</sub>-Entwicklung ) beobachtet werden und es dürfte daher zur Erzielung eines besseren Aromaten:Gasverhältnisses zweckmäßig sein, die Reaktionsperioden zu verkürzen. Die Luftregenerierung dauerte bei den Versuchen mit K<sub>87</sub> 10 Minuten. Es wurde jedoch festgestellt, dass nach dieser Behandlung noch etwa 10% CO<sub>2</sub> im Regenerierendgas nachzuweisen waren, dass also der Kontakt noch nicht restlos regeneriert war.

### 8. Ausgangsprodukt: Nonan-Kononfraktion.

Aromatisierungsversuche mit reiner Kononfraktion wurden nicht durchgeführt. Mit dem Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO-Kontakt war es möglich, die nicht hydrierte Fraktion 145 - 155° des A-Kohlensins zu untersetzen. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 8 zusammengestellt. Aus den beiden Versuchen ist recht deutlich der Einfluss der richtigen Bemessung der Regenerier- und Reaktionszeiten zu

erkennen. Beim Versuch H<sub>2</sub>79 wurde die Reaktion dann abgebrochen, wenn der H<sub>2</sub>-Gehalt des Endgases unter 80% sank und die Luftregenerierung solange ausgedehnt, bis der CO<sub>2</sub>-Gehalt des Regenerierendgases unter 5% lag. Es ergaben sich dann folgende Bedingungen:

30 Minuten Reaktion	20 Minuten Regenerierung
2 Min. H <sub>2</sub>	
8 " Luft	
2 " H <sub>2</sub>	
5 " H <sub>2</sub>	

Durch diese Massnahmen konnte das Aromaten:Gasverhältnis bei dem umgewandelten Produkt von 56 : 44 auf 73 : 27, die Flüssigausbeute trotz gleichzeitiger Steigerung des Aromatengehaltes des Flüssigproduktes von 37 Vol% auf 63 Vol%, von 75 Gew% auf 80 Gew% gesteigert werden. Ohne Berücksichtigung des Verlusts können jetzt folgende Werte erreicht werden:

- bei 300 cm<sup>3</sup> Kontaktraum, einem Einsatz von 20 cm<sup>3</sup>/h, 480°, halbstündlicher Regenerierung und einmaligen Durchsatz ein Endgas mit ca. 85 Vol% H<sub>2</sub>,
- ein fast farbloses Flüssigprodukt mit ca. 63 Vol% Aromaten,
- eine Flüssigausbeute von ca. 80 Gew%
- bei reibloser Umsetzung etwa 73 Gew% Aromaten u. 27 Gew% Gas
- bei einmaligen Durchsatz ein Ertrag von 54 Gew% Aromaten, bezogen auf die eingesetzte Substanzmenge.

### B. Anfangsprodukte: breiter geschnittene Benzinfractionen

Bei der Verwendung grösserer Benzinfractionen als Ausgangsprodukte für die Aromatisierungsversuche ist es ohne weiteres nicht mehr möglich, aus Jodzahl- und Dichtebestimmung den Gehalt der anfallenden Flüssigprodukte an aromatischen Kohlenwasserstoffen anzugeben. Analytische Methoden zur Bestimmung der Aromaten z.B. durch kombinierte Jodzahl- und Kettwinkelbestimmung sind, besonders bei hochsiedenden Fractionen, sehr ungenau. Eine verhältnismässig exakte und sehr einfache Methode, wie aus aus Siede- und Dichtekurve und Jodzahl des erhaltenen Flüssigproduktes den Aromatengehalt berechnen kann? soll in folgendem Kurs erläutert werden.

In üblicher Weise werden vom Flüssigprodukt Siede- und Dichtekurven durch Englerdestillation fertiggestellt.

Aus der Siedelage, der Jodzahlkurve für die reinen Olefin-

001837  
700502

Kohlenwasserstoffe ( Abb.20 ) und der Jodzahl des Gesamtproduktes lässt sich der Olefingehalt bestimmen, z.B.

$$\text{Fraktion } 100 - 150 \quad d_{20} = 0,787 \quad \text{Jodzahl} \quad 28$$

Jodzahl der Olefinkohlenwasserstoffe dieses Siedebereichs ca.225

$$\frac{28}{225} \cdot 100 = \underline{12,5 \text{ Gew.}\% \text{ Olefine}}$$

Die Dichte der Olefine dieser Siedelage ergibt sich aus der entsprechenden Dichte-Siedepunktcurve der reinen n-Olefinkohlenwasserstoffe zu etwa 0,725.

100 g Flüssigprodukt enthalten 12,5 g Olefine

$$\frac{100}{0,787} = 127 \text{ cm}^3 \quad \quad \quad \frac{12,5}{0,725} = 17,3 \text{ cm}^3 \text{ Olefine}$$

Das ist 13,6 Vol.-% Olefine.

Da es für die weitere Berechnung gleich ist, ob ich einen Wert von 13 % oder 14 % Olefinen einsetze, erübrigt sich die oben beschriebene Umrechnung von Gew.% in Vol.-% Olefine.

Man zerlegt man die erhaltenen Siedekurven in 20°-Fraktionen, also z.B.

Fraktion 90 - 110°	mittlere Siedelage 100°
" 110 - 130°	" " 120°
" 130 - 150°	" " 140°
usw.	usw.

Aus den Dichte-Siedepunktcurven für die reinen n-Paraffin- und Olefinkohlenwasserstoffe kann man unter Berücksichtigung des oben berechneten Olefingehaltes die Dichte der aromatenfreien 20°-Fraktionen 90 - 110°, 110 - 130° usw., also die Dichten für die mittlere Siedelage 100°, 120° usw. angeben. Man erkennt aus Abb.21, dass ein Fehler von einigen Prozent in der Olefinbestimmung keinen Einfluss auf die Dichteberechnung hat, da die Dichteunterschiede zwischen Paraffinen und Monoolefinen sehr klein sind.

Die Vergleichsdichten für die aromatischen Kohlenwasserstoffe ergeben sich aus Abb.22, in der die besten Literaturwerte aus der Veröffentlichung der U.O.P.G. für die Kohlenwasserstoffe eingetragen sind.

Aus den Dichten für die aromatenfreie und die nur aus Aromaten bestehende 20°-Fraktion und der tatsächlich ermittelten Dichte dieser Fraktion kann man jetzt ohne weiteres den Aromatengehalt dieser Fraktion berechnen. Vereinfacht wird dies durch die graphischen Darstellungen ( Abb. 23 und 24 ), in denen für 4 verschiedene Olefingehalte ( 5, 10, 15 und 20% ) die Dichtelinien für die Frak-

0018383  
700503

tionen 50 - 70° bis 190 - 210° ausgezogen sind. Man braucht also nur mit dem Nichten der einzelnen 20°-Fraktionen des Flüssigproduktes in der dem Olefingehalt des Benzins entsprechenden Kurvenschar der Abb. 23 und 24 den Aromatengehalt dieser Fraktionen abzulesen. Aus Substanzmenge und Aromatengehalt dieser 20°-Fraktionen ergibt sich der absolute Aromatengehalt dieser Einzelfraktionen und durch Addition der Werte der Gesamtgehalt des Flüssigproduktes an Aromaten in Vol%, z.B.

Flüssigprodukt 90 - 210°				Olefingehalt ca. 15 %	
Fraktion	mittl. Siedel.	Vol% Benzol	d <sub>20</sub>	Aromatengehalt	Vol% Aromaten
90-110°	100°	6,4	0,725	20%	1,3
110-130°	120°	18,5	0,748	27%	5,0
130-150°	140°	25,0	0,768	34%	8,5
150-170°	160°	24,2	0,785	41%	9,9
170-190°	180°	16,4	0,790	41%	6,7
190-210°	200°	9,0	0,793	39%	3,5
Rückstand		0,5			34,9

Aromatengehalt des Flüssigproduktes ca. 35 Vol%.

Die Ergebnisse der wichtigsten bisher durchgeführten Versuche zur Aromatisierung breiter geschnittener Benzinfractionen sind in Tabelle 9 zusammengefasst. Die Versuche hatten mehr aromatisierende Bedeutung. Nachdem durch diese Versuche festgestellt worden war, dass sich mit den neuen Katalysatoren nicht nur reine gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe, sondern auch grössere Fraktionen unserer Benzine z.B. mit dem Siedebereich 100 - 200° aromatisieren lassen, können in den zur Zeit laufenden Versuchsreihen die verschiedenen möglichen Variationen wie Temperatur, Einsatzmenge, Dauer der Reaktions- und Regenerierperioden, Siedegrenzen und Gehalt an ungesättigten Bestandteilen des Ausgangsproduktes systematisch untersucht werden. Vor allem wird man, um auf bessere Verhältnisse von Aromaten + Gas zu kommen, die Reaktions- und Regenerierzeiten entsprechend der Siedelage des Ausgangsproduktes verändern müssen. In den meisten Fällen genügen auch für eine ausreichende Oktanzahlverbesserung die geringen Aromatisierungen nicht, wie sie bei den in Tabelle 9 behandelten Versuchen erreicht wurden. Durch Verringerung der Einsatzmenge wird eine Steigerung der Aromatisierung möglich sein. Die Oktanzahlhebungen waren daher noch verhältnismässig gering. Mit Berücksichtigung der Verluste würden bei etwa 80% Flüssigsubente Oktanzahlsteigerungen von ca. 50 Einheiten erzielt.

E. Bestimmung der durch Bildung kohlenstoffhaltiger  
Zersetzungsprodukte bedingten Verluste.

Bei der Auswertung der Versuchsergebnisse wurden die Verlustzahlen nicht berücksichtigt, da sie z.B. bei gleichen Versuchsbedingungen sehr oft ganz verschieden waren. Diese Schwankungen dürften durch apparative Mängel, wie Undichtwerden der verschiedenen Schliffverbindungen, vor allem an der Zulaufrotte, zu erklären sein. Es würde daher falsch sein, würde man diese vielleicht zufälligen Verluste ohne weiteres als tatsächliche, durch Zersetzung von Einsatzsubstanz zu kohlenstoffhaltigen Produkten bedingte Verluste einsetzen.

Aus Analyse und Menge des bei der Luftregenerierung anfallenden Endgases lässt sich eine genauere Bestimmung der Verlustzahlen ableiten. Wäre z.B. das abgeschiedene Zersetzungsprodukt reiner Kohlenstoff, so würde der Luftsauerstoff nach der Gleichung  $C + O_2 \rightarrow CO_2$  vollständig als  $CO_2$  wiedererscheinen und der  $CO_2$ -gehalt des Regenerierendgases wäre zu Anfang der Regenerierung bei restlosem Verbrauch des Sauerstoffs 20%. Ist das Zersetzungsprodukt wasserstoffhaltig, so würde z.B. nach  $4 CH + SO_2 \rightarrow 4 CO_2 + 2 H_2O$  der Luftsauerstoff auch zur Wasserbildung herangezogen und der  $CO_2$ -gehalt wäre im  $O_2$ -freien Regenerierendgas nur ca. 17%. Tatsächlich wurde bei allen Regenerierungen sowohl stets eine Wasserbildung beobachtet als auch durchschnittlich ein  $CO_2$ -gehalt des  $O_2$ -freien Gases von ca. 16 - 18% festgestellt. Das würde also bedeuten, dass bei der Aromatisierung eine Zersetzung des Einsatzproduktes zu wasserstoffhaltigen Produkten mit einem C/H-Verhältnis von ca. 1:1 eintritt. Es ist nun möglich, aus Gesamtliterzahl und Durchschnittskohlensäuregehalt des Regenerierendgases die abgebrannte CH-Menge zu berechnen. Bei den in letzter Zeit durchgeführten Versuchen wurden nach dieser Methode die durch Bildung von Zersetzungsprodukten bedingten Verluste bestimmt.

In den beiden Abbildungen 25 und 26 sind die üblichen Verlustzahlen und mit roter Markierung die nach der neuen Methode ermittelten Verluste bei Versuchen mit verschiedenen Ausgangsprodukten in Abhängigkeit vom Aromatengehalt der Flüssigprodukte aufgetragen. Die ausgezogenen Kurven passen sich den eingzeichneten Punkten verhältnismäßig gut an, wenn man die Unsicherheit der Verlustwerte berücksichtigt.

001849  
700503

Diese Kurven sind nach der Gleichung:

$$\text{Gew\% Verlust} = f \cdot (C_A)^2,$$

in der  $C_A$  die Konzentration der Aromaten im Flüssigprodukt bedeutet, berechnet, wobei für den Faktor  $f$  die Werte 20, 25, 30 und 100 eingesetzt wurden. Eine Erklärung für diese Beziehung würde die Vorstellung bieten, dass die auf der Kontaktfläche abgetrennten Produkte durch eine Zersetzung oder Umwandlung der gebildeten Aromaten entstehen und dass die Menge dieser Produkte abhängig ist von der Konzentration und der Aufenthaltszeit der Aromaten im Kontaktraum. Da nämlich die Konzentration der Aromaten proportional der Aufenthaltszeit der unumwandelten Produkte im Kontaktrohr ist, ergibt sich eine quadratische Abhängigkeit von der Konzentration der Aromaten. Der Faktor  $f$ , der, wie die Abbildungen zeigen, verschiedene Werte annimmt, würde dann im wesentlichen die verschiedene Stabilität der gebildeten Aromaten, wie Benzol, Propylbenzol, Butylbenzol usw. berücksichtigen. Daneben würden natürlich die spezifischen <sup>Eigenschaften</sup> Eigenschaften des Katalysators die Größe dieses Faktors mitbestimmen. So scheinen z.B. nicht restlos regenerierte Kontakte eine stärkere Zersetzung zu bewirken.

Wenn auch die Werte der Abb. 25 u. 26 noch verhältnismäßig unsicher sind, so ist doch jedenfalls der grosse Unterschied der Verlustwerte z.B. für Versuche mit  $C_7$ -Fraktion und über  $100^\circ$  liegenden Benzinfractionen festzustellen:

Vol% Aromaten in Flüssigprodukt	Gew% Verluste	
	$C_7$ -Fraktion	Benzinfraction ca. $100 - 200^\circ$
30	2	6
50	5-6	10-15
70	11-12	

Die in den bisherigen Zusammenstellungen angegebenen ohne Berücksichtigung der Verluste berechneten Werte für die Flüssigausbeute und die Verhältnissahlen der umgewandelten Produkte können daher jetzt mit einiger Genauigkeit durch Einsetzung der entsprechenden Verlustsahlen korrigiert werden. In Tabelle 10 sind einige wichtige Angaben in dieser Weise geändert worden.

*Klausur Kollum*

001841

700566

Tabelle 1.

Versuch II 155°

	g Abbrand	Schüttgewicht Kontaktes	d.
36 Std. Reaktion	—	44	
1 " Regenerierung	15	41	
15 " Reaktion	—	43	
1/2 " Regenerierung	7	41	
13 " Reaktion	—	41	
1/2 " Regenerierung	3	40	
11 " Reaktion	—	41	
1/2 " Regenerierung	0,5	41	
10 " Reaktion	—	41	
1/2 " Regenerierung	0,5	40	
10 " Reaktion	—	41	
1/2 " Regenerierung	0,5	41	



300000  
 100000  
 100000

## Tabelle 2

Arbeitsleistung von Octan und Nonan mit A-Kühlerkontakten  
 Kontaktstrom ca. 300 ca

Versuch Nr.	Kontakt Nr.	Ausgangsprodukt Bezeichnung $d_{20}$	Versuchs- dauer i. Std.	Temp. $t_c$	Einsatz ca./h	Endgas			Flüssigprodukt J.Z. $d_{20}$	Gew.% Verlust	Ohne Berücksichtigung der Verluste: Gew.% Flüssig- produkt	Ohne Berücksichtigung der Verluste: Gew.% Anwesen bei den unger. Produkten.	
						1/h	H <sub>2</sub>	Vol% OH <sub>2n</sub>					
H <sub>120</sub>	K <sub>7</sub>	Octan Nr. 5 hydrifiziert 0,704	15	450	28	11	93	1	6	0,707	8	89	80
H <sub>130</sub>	K <sub>7</sub>	Octan Nr. 3 0,708	41	450- 460	28	12 <sub>4</sub>	83	1	16	0,754	28	ca. 27	84
H <sub>137</sub>	K <sub>7</sub>	Octan Nr. 3 0,708	48	450- 470	28	16 <sub>4</sub>	88	1	10	0,767	26	ca. 35	89
H <sub>140</sub>	K <sub>7</sub>	Octan Nr. 3 0,708	42	450- 460	28	14 <sub>4</sub>	-	-	-	0,797	18	ca. 53	85
H <sub>121</sub>	K <sub>7</sub>	Nonan hydrifiziert 0,726	20	450	28	11 <sub>5</sub>	89	4	7	0,783	13	ca. 43	89
H <sub>131</sub>	K <sub>7</sub>	Nonan 0,721	41	460	28	14 <sub>3</sub>	80	2	18	0,788	31	32	85

Tabelle 3.

Aromatisierungsversuche von Heptan mit dem Bliesstein-Zersetzungs-Kontakt  $K_{33}$ . Kontaktstrom ca.  $300 \text{ cm}^3$ 

001843

Vers. Nr.	Kont. Rillg.	Ausgangsprod. $d_{20}$	Versuchsdr. i. Std.	Temp. $^{\circ}\text{C}$	Einsetz. $\text{cm}^3/\text{h}$	Reakt. Zeit i. Min.	Endgas $\text{H}_2$	$\text{Vol}\% \text{OH}_2$	$\text{Vol}\% \text{C}_2\text{H}_2$	$d_{20}$	Flüssigprodukt $\text{Vol}\% \text{Toluol}$	Gen.-Verlust	Gen.-Flüssigprod.	Gen.-Gasprod.	Ohne Berücksichtigung der Verluste $\text{Gen.-Vol. l. u. d. ungen. Prod.}$	Gen.-Vertrag an Toluol bez. auf ein- ges. Heptan i. Gefäß
H <sub>102</sub>	K <sub>53a</sub>	0,682	55	470	28	60	96	1	3	0,712	29	14	96	4	80	17
H <sub>115</sub>	K <sub>53b</sub>	0,682	14	460	28	60	94	1	4	0,731	17	26	95	5	84	28
H <sub>109</sub>	K <sub>53c</sub>	0,682	50	470	28	60	96	1	3	0,705	22	40	93	7	86	42
H <sub>118</sub>	"	0,682	8	470	10	60	95	1	4	0,703	21	43	90	10	84	44
H <sub>119</sub>	"	0,682	4	470	60	60	92	2	6	0,710	20	14	95	5	77	16
H <sub>126</sub>	K <sub>53a</sub>	0,682	5	460	28	60	8	-	-	0,765	ca. 33	-	-	-	-	-
H <sub>122</sub>	K <sub>53b</sub>	0,682	34	460	28	60	92	1	5	0,715	17	50	80	10	82	51
H <sub>122</sub>	"	0,682	7	460	28	45	92	1	6	0,702	10	54	87	13	80	52
H <sub>108</sub>	"	0,682	10	460	28	30	95	1	4	0,709	9	58	85	15	79	54
H <sub>109</sub>	"	0,682	35	460	28	45	93	1	6	0,710	13	47	80	11	82	47
H <sub>110</sub>	"	0,710	11	460	28	45	-	-	-	0,807	6	68	95	5	79	62**
H <sub>112</sub>	"	0,682	8	460	40	45	94	1	5	0,752	13	38	91	9	81	40
H <sub>114</sub>	"	0,682	6	460	55	45	94	1	4	0,743	12	32	90	10	78	34

\* Prod. von H<sub>109</sub>\*\* bezogen auf H<sub>109</sub>

700/08

Tabelle A.

Aromatisierungsversuche von Hepten und Heptan-Heptamischen mit dem  $C_{12}O_3$ -Bismethanoxymethylen-Kontakt  $K_{33}$  Kontaktstrom ca. 30 cm<sup>3</sup>  
 (Nach den einzelnen Heptenversuchen wurde der Kontakt  $K_{33}$  jeweils mit Hepten auf seine Aktivität geprüft.)

001844

Vers. Nr.	Bmt. Rill. Art	Ausgangsprüfung		Temp. °C	Einsatz	Reakt. Zeit t. Min.	Endges. $H_2$ 1/15	Dtl. $H_2$ Zn	Dtl. $H_2$ Zn	Flüssigprodukt	Farbe	Gew. Verlust	Ums. Berücksichtigung der Verluste bei Lösung. bei Produkten	Gew. Ertrag an Toluol bez. auf einges. Heptan l. Gew.	$H_2$ Trägengas 1/15
		$d_{20}$	J.Z.												
H <sub>175</sub>	Heptan 93-94	0,762	23	46	7	30	1,0-1,5	8	11	0,730	197	-	-	-	-
H <sub>177</sub>	"	0,762	23	46	7	15	1,5-2,0	-	-	0,742	184	-	-	-	2
H <sub>178</sub>	"	0,762	23	46	7	15	1,0-1,5	-	-	0,737	182	-	-	-	4
H <sub>268</sub>	"	0,762	23	46-47	7	45	0,5-1,2	-	-	0,710	218	-	-	-	-
H <sub>271</sub>	"	0,762	23	42	7	45	0,5-1,5	8	10	0,71-	215	-	-	-	z.f. 24
H <sub>191</sub>	Heptan Nr. 20	0,686	69	46	7	30	0,5-1,3	4	11	0,73	50	-	-	-	-
H <sub>200</sub>	97% Heptan 1% Heptan	0,683	6	46	7	45	2,0-2,5	1	5	0,765	13	ca. 44	8,0	43	-
H <sub>202</sub>	97% Heptan 3% Heptan	0,683	6	46	7	45	2,0-3,0	1	5	0,751	15	ca. 40	8,0	41	-
H <sub>204</sub>	97% Heptan 3% Heptan	0,683	13	46	8	45	1,0-2,5	2	12	0,743	24	ca. 37	7,2	72	-
H <sub>205</sub>	97% Heptan 10% Heptan	0,684	25	46	7	45	0,5-2,0	3	12	0,717	25	ca. 19	0	177	-
H <sub>199</sub>	Heptan Nr. 21	0,686	5	46	7	45	0,3-2,0	5	12	0,704	25	-	9	-	-

10089

Tabelle 5.

001845

Aromatisierungsversuche von Heptan mit dem aus Ammoniumdipicollat  $C_{12}O_2$ -Blumstein-Zersetzungskontakt  $K_{23}$   
 Kontaktzeit ca. 300 ca. <sup>3</sup>

Versuch Nr.	Ausgangsprodukt Art	$d_{20}$	J.Z.	Temp. °C	Reakt.- Zeit i. Minuten	1/19 <sup>3</sup>	Endgas % $H_2$ $CH_4$ $Zn$ $OH_2$ $Zn_2$	$d_{20}$	Flüssigprodukt J.Z.	% Toluol	Gew.-% Verluste	Ohne Berücksichtigung d. Verluste Gew.-% Flüssig- produkt	Gew.-% Toluol bei d. unges. Produkten	Ertrag an To- luol bez. auf einges. Heptan in Gew.-%
223	n-Heptan	0,682	0	460	60	—	94    0    6	0,642	4	86	7	86	84	75
225	Heptanfrakti- on 90,0-98,5 aus hydriertem Heptan	0,683	3	460	60	3-4	94    0    6	0,640	6	86	13	88	86	76
226	Heptanfraktion 90-98° aus 194 Orientales Heptan	0,686	7	460	45	2-3,5	89    1    9	0,751	28	37	3	88	75	37

Anzestellungsversuche von Hepten und Hepten mit  $O_2$ - $H_2O$ -Zersetzungsmitteln. Kontaktzeit ca. 300 sec<sup>3</sup>

Vers. Nr.	Merckl. Nr.	Ausgangsprodukt Bezeichnung	J.Z. $d_{20}$	Vers. Dauer Min.	Temp. °C	Einsatz cm <sup>3</sup> /h	Reakt.- Zeit l. Minuten	Endgas		Flüssigprodukt		Ohne Berücksichtigung der Verluste:						
								l/h	H <sub>2</sub>	Wol% OH, Zn	OH, Zn <sup>2</sup>	J.Z. $d_{20}$	Wol% Toluol	Gesf. Ver- lust	Gesf. Toluol- Ertrag an Toluol	Flüssig- produkte	Gesf. Toluol- ertrag bei den wäsg. Produkten	bezogen auf einges. Hepten in Gesf.
H <sub>246</sub>	K <sub>87</sub>	Hepten	0,682	0	500	40	45	15	88	2	10	0,757	20	40	0	84	71	39
H <sub>251</sub>	K <sub>88</sub>	"	0,682	0	500	40	60	15	83	3	13	0,773	13	49	6	80	70	44
H <sub>259</sub>	K <sub>87</sub> III	"	0,682	0	480	40	60	18	89	2	8	0,758	11	40	0	93	82	42
H <sub>272</sub>	"	"	0,682	0	500	40	60	20	89	2	8	0,800	9	62	3	79	74	54
H <sub>275</sub>	K <sub>87</sub> II	"	0,682	0	500	28	60	17	87	2	11	0,767	13	57	0	80	72	50
H <sub>285</sub>	K <sub>87</sub>	Hepten 93,0-93,5	0,688	250	480	28	45	13	91	2	7	0,841	33	64	7	86	81	60
H <sub>291</sub>	K <sub>84</sub>	Hepten 93,5-94,0	0,700	250	480	28	45	15	95	2	3	0,837	9	84	21	85	83	73
H <sub>293</sub>	K <sub>87</sub>	Hepten 90-98	0,765	221	480	28	45	15	89	3	7	0,842	29	ca. 63	6	85	79	58
H <sub>299</sub>	K <sub>88</sub>	"	0,765	221	500	40	60	24	80	3	16	0,811	34	ca. 69	18	74	68	55

100571

Arbeitsversuche von Octen - Octenfraktionen mit den Kontakten K<sub>33</sub>, K<sub>82</sub> und K<sub>87</sub>Kontaktmenge ca. 300 cm<sup>3</sup>

Versuch Nr.	Kontakt Nr.	Ausgangsprodukt Bezeichnung	J.Z. d <sub>20</sub>	Vers.-Dauer i. Std.	Temp. °C	Reakt.-Zeit i. Min.	Einsatz ca. g/h	Endgas H <sub>2</sub> 1/15 <sup>o</sup>	Vol% Oct <sub>1</sub> , Zn <sub>2</sub>	Vol% Oct <sub>1</sub> , Zn <sub>2</sub>	Flüssigprodukt d <sub>20</sub> J.Z.	Vol% n-Paraffinen	Geß. Verlu- ste	Ohne Berücksichtigung der Verluste Geß. Flüssigprodukt	Geß. Arsenien bei Ausgangsprodukt	Ertrag an Arsenien bez. auf eingesetzte Substanzmenge
H <sub>106</sub>	K <sub>33b</sub>	Octen Nr. 5	0,704	22	460	60	28	1,2	84	3	12	15	1	93	70	17 *
H <sub>111</sub>	"	Octen Nr. 5	0,704	7	470	60	28	1,0	87	3	9	14	2	94	65	10
H <sub>125</sub>	K <sub>33d</sub>	Octen Nr. 5a	0,702	13	460	60	28	1,2	90	2	8	17	2	93	71	19
H <sub>127</sub>	"	"	0,702	10	460	60	28	1,5	88	2	8	20	7	92	73	22 *
H <sub>128</sub>	"	"	0,702	12	460	60	28	1,7	84	4	12	19	4	89	64	20
H <sub>129</sub>	"	"	0,702	20	460	60	28	1,2	85	3	11	15	3	93	69	17 *
H <sub>180</sub>	K <sub>33c</sub>	" Nr. 8	0,702	3	480	30	28	2,2	85	2	13	13	15	84	74	46
H <sub>181</sub>	"	" Nr. 9	0,702	7	460	30	28	2,0	92	2	6	7	16	90	80	42
H <sub>187</sub>	"	" Nr. 5	0,705	5	460	30	28	1,8	89	2	9	20	-	89	75	31
H <sub>193</sub>	"	" Nr. 3	0,708	5	460	30	28	1,0	74	9	16	16	-	87	55	17
H <sub>228</sub>	K <sub>82</sub>	" Nr. 11	0,702	3	480	60	28	3,0	-	-	-	10	-	82	74	53
H <sub>229</sub>	"	" Nr. 10	0,702	4	460	45	28	1,7	81	3	9	26	2	85 *	60	20
H <sub>241</sub>	K <sub>87</sub>	" Nr. 3	0,708	31	460	45	28	2,5	84	5	11	14	9	81	70	43
H <sub>252</sub>	K <sub>87</sub> II	" Nr. 1	0,712	17	500	45	40	3,5	78	6	16	16	10	82	61	29
H <sub>251</sub>	K <sub>87</sub> II	" Nr. 1	0,712	30	500	45	60	4,5	75	7	17	18	10	83	59	23
H <sub>254</sub>	K <sub>87</sub> II	" Nr. 1	0,712	21	300	45	80	4,5	68	11	20	22	7	81	54	23

100572

zu Tabelle 7.

Bezeichnung	Herstellung	Stiedegrenzen
Okтан Nr.1	mit Fischerkontakt in der Flüssigphase unter Druck hydrierte A-Kohlbenzinfraktion	120 - 130 ca. 50 % siedeln zwischen 124 und 126
Okтан Nr.3	Fraktion von A-Kohlbenzin	120 - 130
Okтан Nr.5	wie Okтан Nr.1	120 - 130 ca. 73% siedeln zwischen 124 und 127 (vgl. Abb.7)
Okтан Nr.5a	Okтан Nr.5 bei 250° über Solvovonkühle geleitet	wie Okтан Nr.5
Okтан Nr.6	wie Okтан Nr.1	120 - 130
Okтан Nr.8	Fraktion 125 - 126 von Okтан Nr.5	
Okтан Nr.9	Fraktion 125 - 126 von Okтан Nr. 5a	
Okтан Nr.10	über Fischerkontakt in der Gasphase bei Normaldruck hydrierte A-Kohlbenzinfraktion	120 - 130 ca. 60% siedeln zwischen 124 und 126
Okтан Nr.11	Fraktion 125 - 126 von Okтан Nr.10	

5379

700 001849

Aromatisierungsversuche von Nonan-Nonenfraktion mit dem  $Cr_2O_3$ - $H_2O$ -Zersetzungskontakt K<sub>87</sub>.  
Kontaktraum ca. 300 cm<sup>3</sup>.

Versuchs-Nr.	H <sub>242</sub>	H <sub>279</sub>
Kontakt-Nr.	K <sub>87</sub> I	K <sub>87</sub> III
Bezeichnung	Nonanfraktion	Nonanfraktion
Ausgangs- Siedergrenzen	145-155	145-155
produkt $d_{20}$	0,721	0,721
J.Z.	43	43
Versuchsdauer in Std.	26	20
Temp. in °C	480	480
Reaktionszeit in Min.	60	30
Einsatz cm <sup>3</sup> /h	28	20
	1/15'	2,5
End- gas	Vol% H <sub>2</sub>	80
	Vol% C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	6
	Vol% C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	14
Flüssig- produkt $d_{20}$	0,775	0,810
	J.Z.	20
	Vol% Aromaten	37
Gew.% Verlust	23	4
Ohne Be- rück- sich- tigung d.	Gew.% Flüssigprodukte	75
	Gew.% Aromaten bei d. unser. Produkten	56
Verluste	Ertrag an Aromaten bezogen auf eigent- liche Substanzmenge in Gew.%	32
		54



Tabell 9.

Aromatisierungsversuch von Benzinfractionen und  $C_{12}$ - $C_{13}$ -Zersetzungskontakten. Kontaktmenge ca. 300  $cm^3$ .

Versuchs Nr.	Kontakt Nr.	Ausgangsprodukt Bezeichnung	Siedegrenzen $d_{20}$		J.Z.	O.Z.	Versuchsdauer in Stunden	Reakt.-Zeit in Minuten	Temp. $^{\circ}C$	Einsatz $cm^3/h$	E n d g a s			Flüssigprodukt		Gasverlust prod.	Ohne Berücksichtigung d. Verluste				
			$d_{20}$	$d_{20}$							$H_2$	$CH_4$	$10\%$	$CH_4$	$ZnH_2$		J.Z.	Vol%	Gas. %	Armeen. %	Flüssig. %
H <sub>249</sub>	87 III	Schwerbenzin hydriert	100-200	0,716	1	-27	30	60	480	80	67	3	10	0,754	19	28	2	88	90	73	29
H <sub>253</sub>	87 III	Schwerbenzin	100-200	0,720	65	ca. 20	45	60	480	80	80	5	14	0,760	28	29	13	72	83	61	27
H <sub>256</sub>	87 III	"	100-200	0,720	65		15	60	480	120	74	8	18	0,764	41	15	10	75	84	51	17
H <sub>263</sub>	87 III	"	100-200	0,722	48		10	60	500	80	69	10	20	0,766	37	36	11	67	75	55	31
H <sub>266</sub>	87 III	"	100-200	0,722	48		20	60	480	80	72	9	18	0,753	33	22	5	81	85	58	22
H <sub>268</sub>	87 III	Fraktion	110-170	0,716	71	ca. 10	25	60	480	80	75	7	17	0,753	37	26	6	80	85	64	26

001850

700575

1851

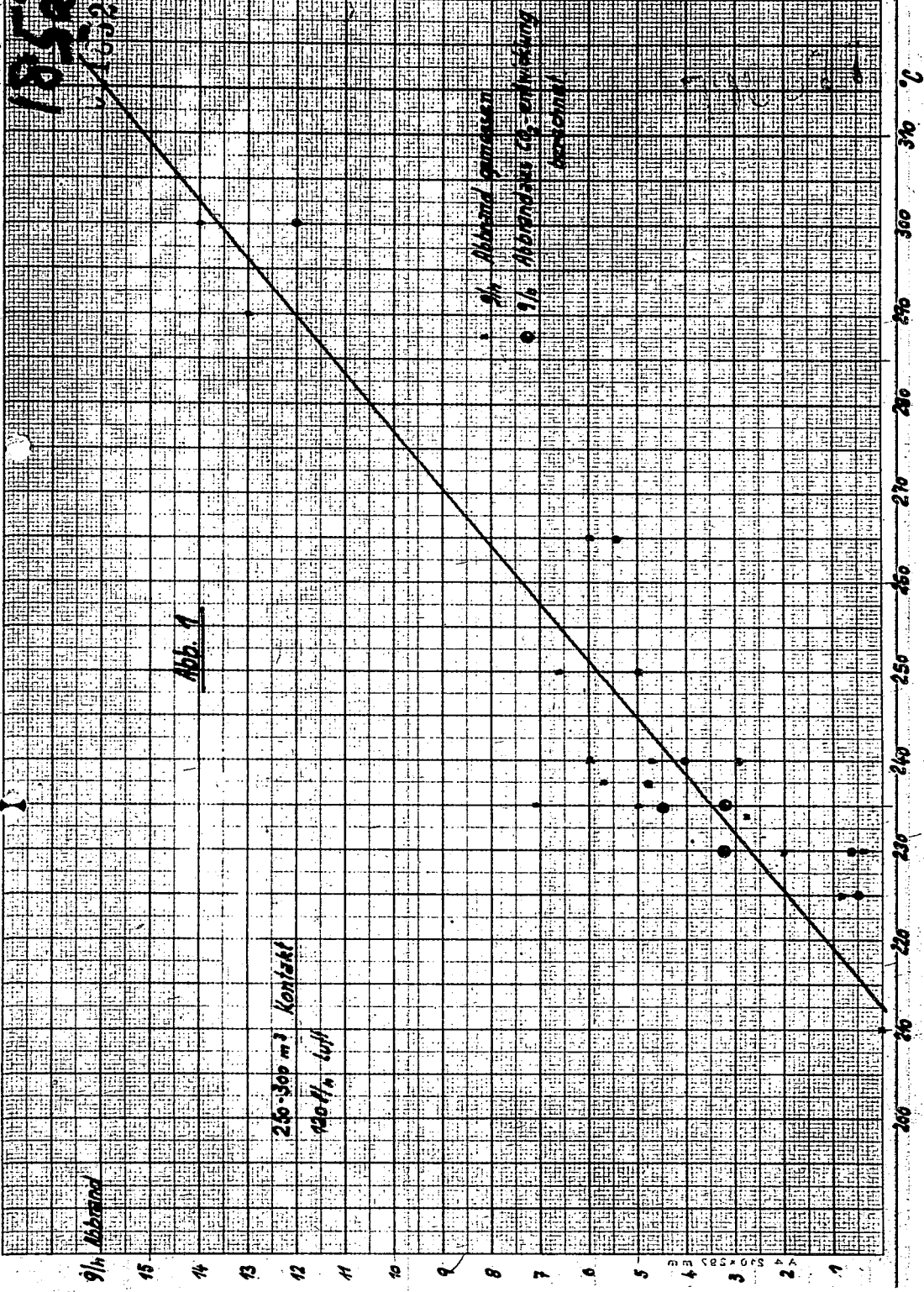
001851

193078

Tabelle 10.

Kon- takt	Ausgangsprodukt Bezeichnung	Temp. °C	Reakt- zeit i. Minuten	Einsatz ca/h	Voz H <sub>2</sub> in Erdgas	Voz Aro- maten in Flüssigprodukt	Gew. %		Ertrag an Aromaten bezogen auf einge- setzte Substanzmenge		
							Flüssigprodukt	Gas			
K <sub>53</sub>	Heptan	480	60	28	90-95	50	85	10	5	76 : 24	48
K <sub>82</sub>	Heptan	480	60	28	95	85	75	11	14	73 : 27	66
K <sub>87</sub>	Heptan	500	60	40	85-90	60	74	18	8	65 : 35	48
K <sub>87</sub>	Heptan	480	60	28	90-95	85	73	13	14	70 : 30	64
K <sub>53</sub>	Octan	480	30	28	85	50	71	14	15	57 : 43	28
K <sub>82</sub>	Octan	480	60	28	85	60	70	15	15	60 : 40	45
K <sub>87</sub>	Nonan	480	30	28	85	63	68	17	15	59 : 41	46

1852  
v. 1852



9/10 Abstand

15

14

13

12

11

10

9

8

7

6

5

4

3

2

1

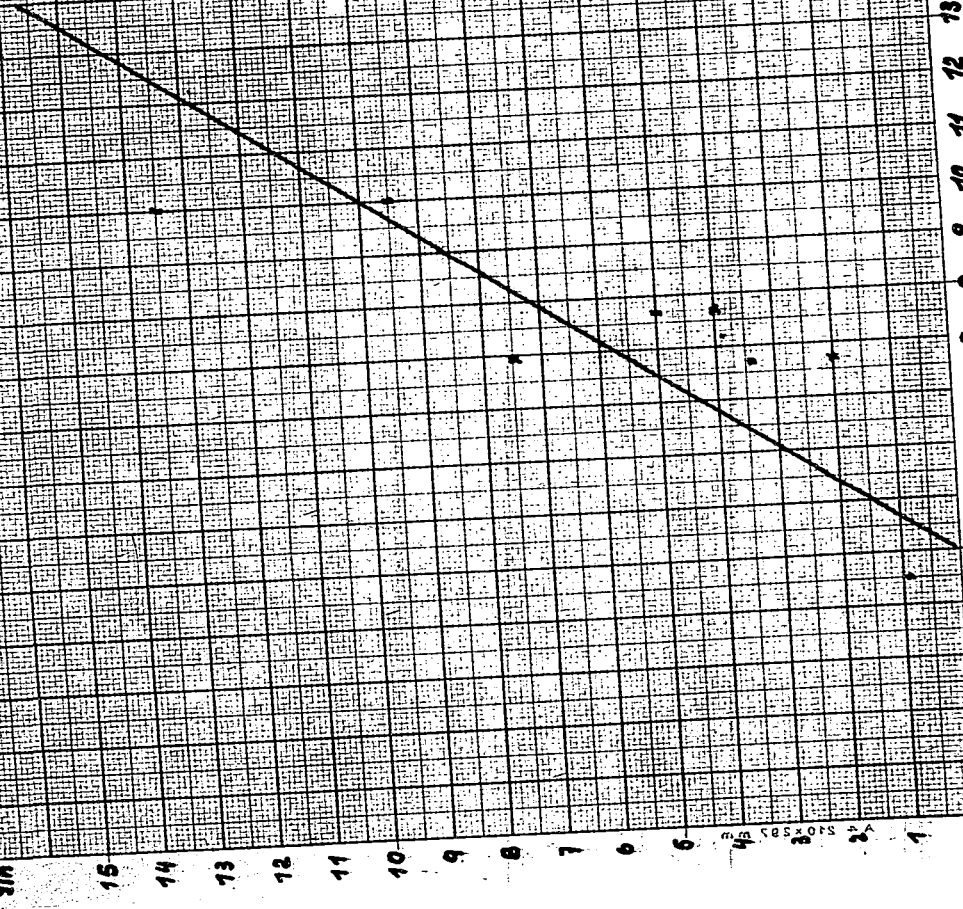
260 280 300 320 340 360 380 400

001039  
CS81  
1853

Abb. 2

2 No. 3000-Monolith  
100% Eintrittgas (N<sub>2</sub>/Luft)  
Temperatur 450-460°C  
Druck 35-40 mm Hg

Abb. 2  
g/h

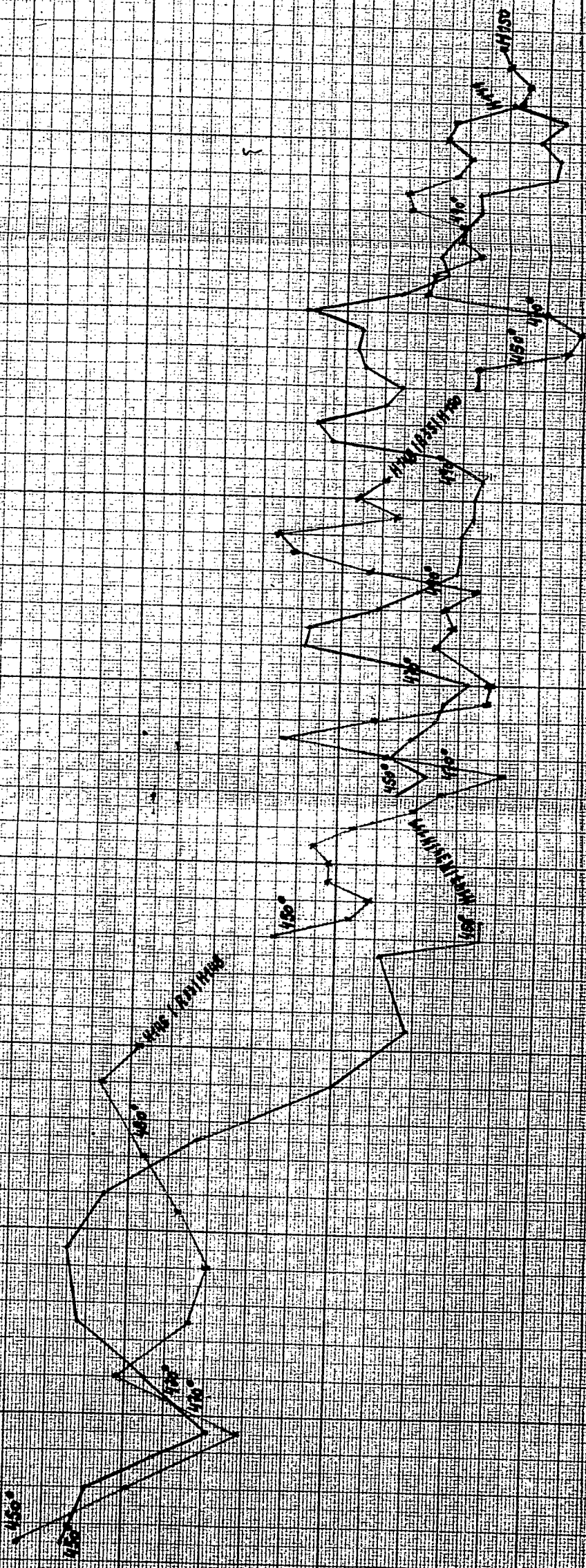


mm CS8x0FS 2

% O<sub>2</sub> im Eintrittgas

058100

0003



Stunden

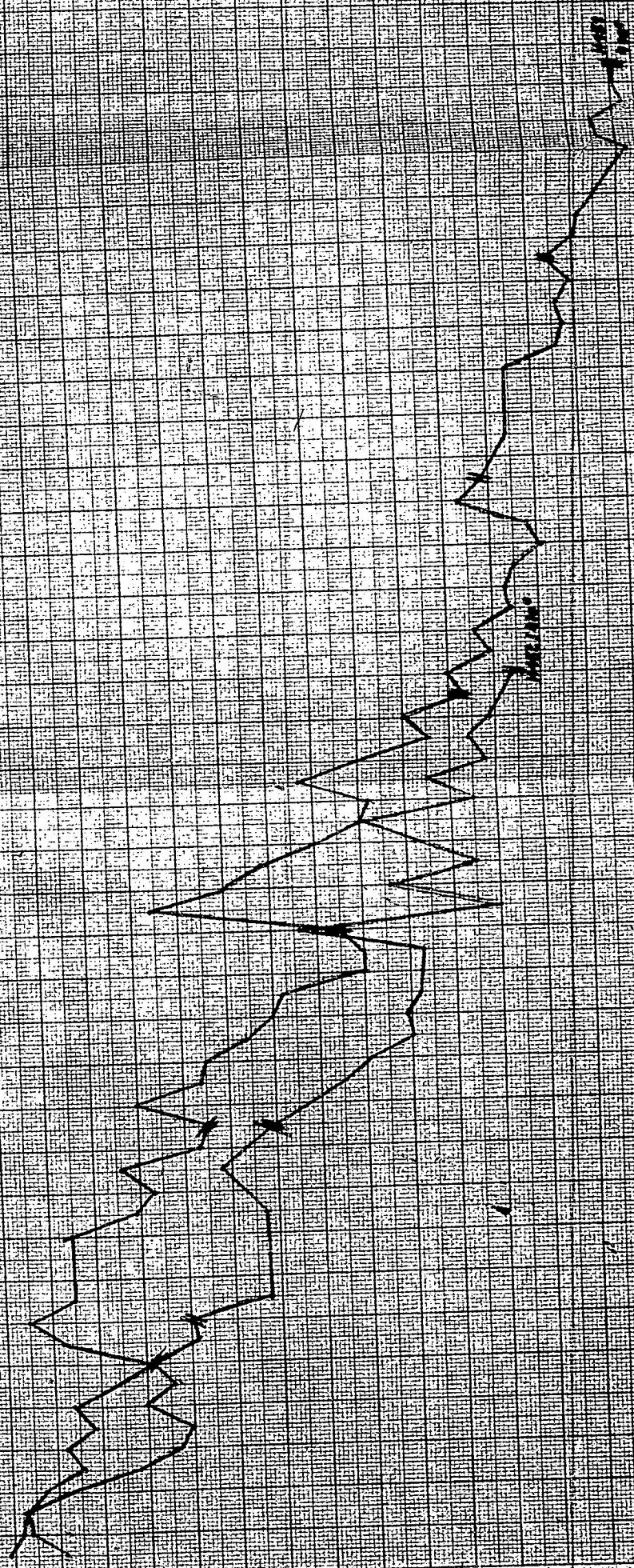
2 4 6 8 10 12 14 16 18 20 22 24 26 28 30 32 34 36 38 40 42 44 46 48 50 52 54 56 58 60 62 64 66 68 70 72 74 76 78 80 82 84 86 88 90 92 94 96 98 100

011855

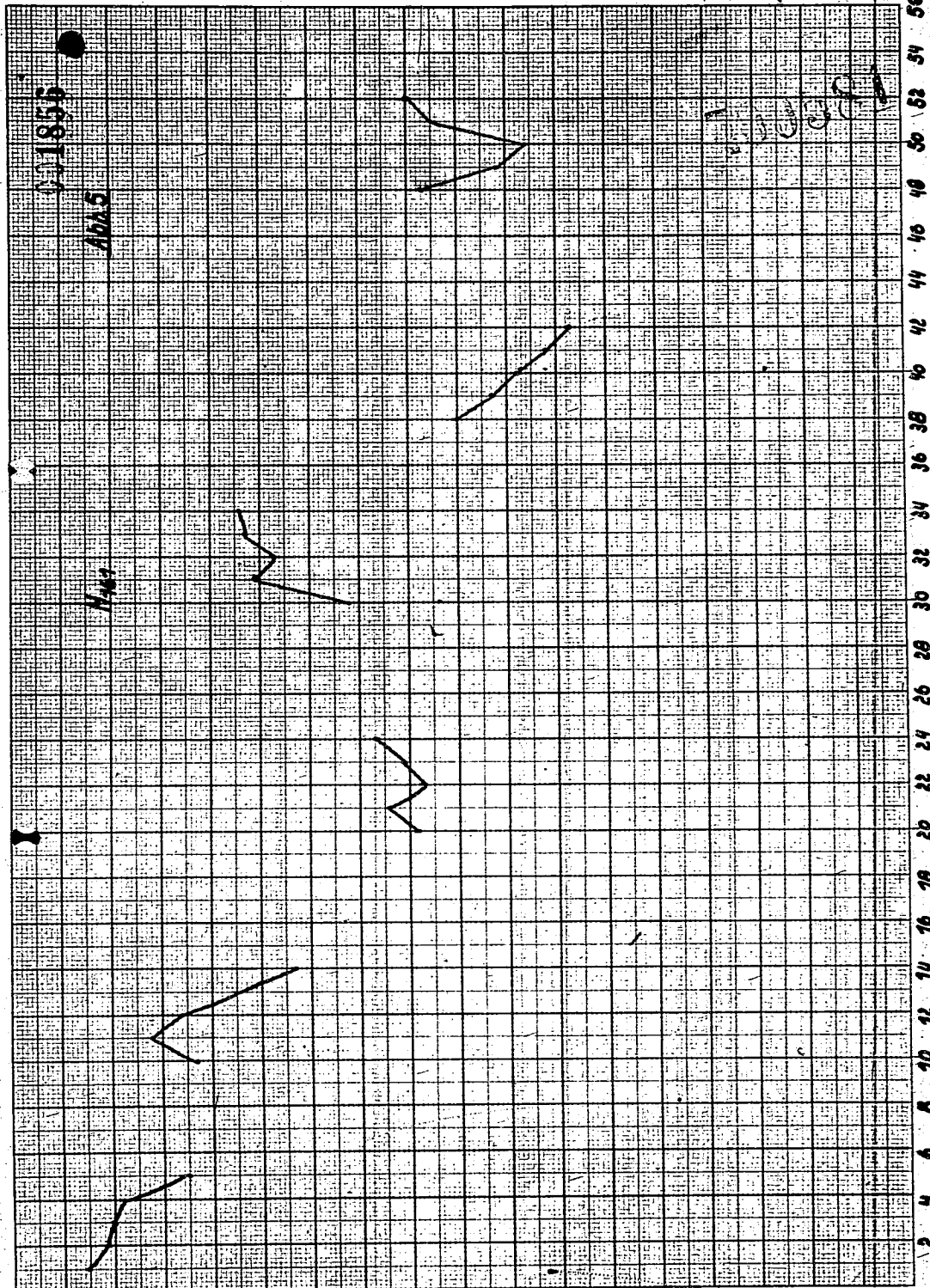
Abk.

II. Auswertung  
bei 1150 im kalten  
bei 1152 im warmen

070  
080  
090  
100  
110  
120  
130  
140  
150  
160  
170  
180  
190  
200  
210  
220  
230  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65  
66  
67  
68  
69  
70  
71  
72  
73  
74  
75  
76  
77  
78  
79  
80  
81  
82  
83  
84  
85  
86  
87  
88  
89  
90  
91  
92  
93  
94  
95  
96  
97  
98  
99  
100



028  
006  
085  
084  
083  
082  
081  
080  
079  
078  
077  
076  
075  
074  
073  
072  
071



1855

1845

1835

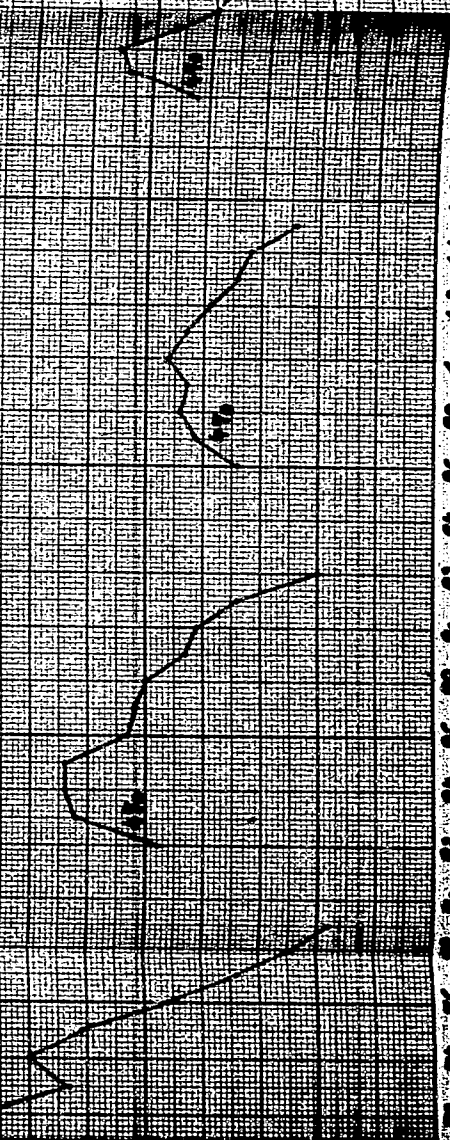
1825

Stunden

001857

74 76 78 80 82 84 86 88 90 92 94 96 98 100 102 104 106 108 110 112 114 116 118 120 122 124 126 128 130 132 134 136 138 140

Stunden



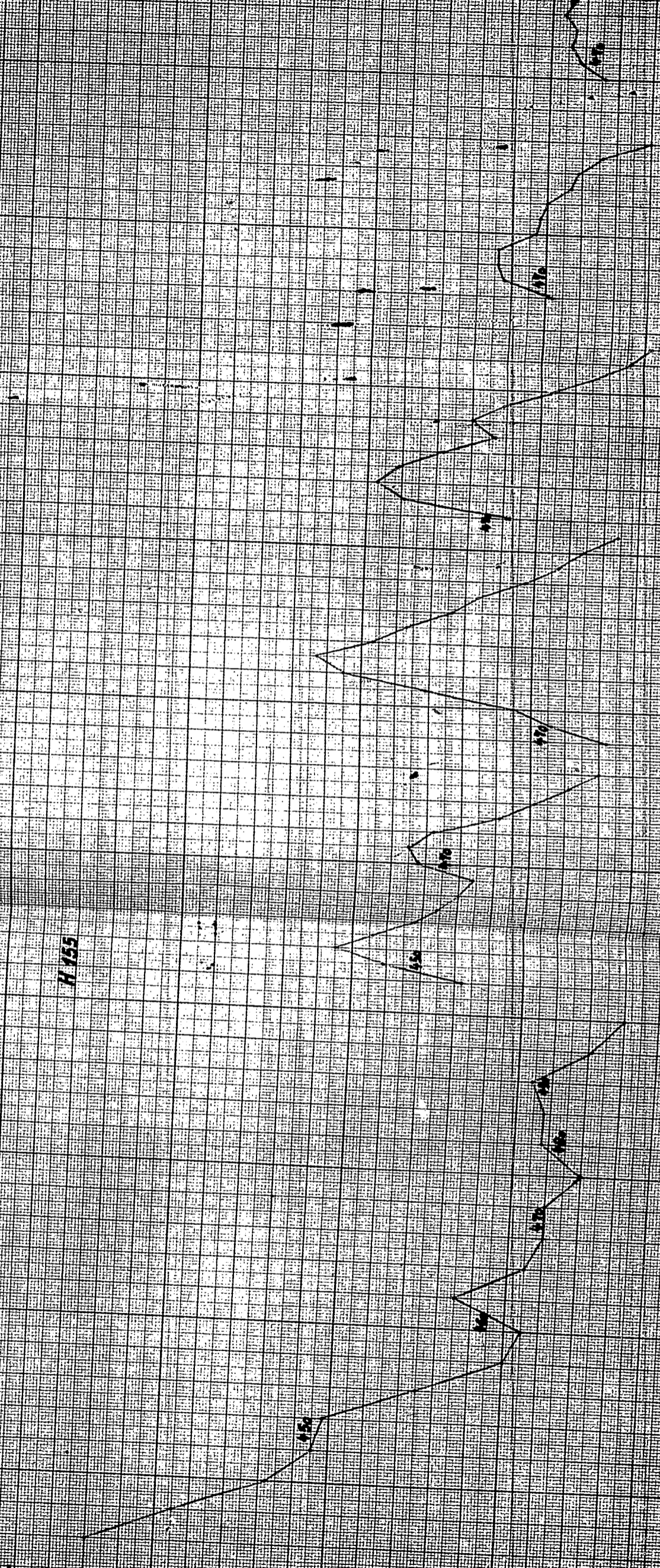


1857A

H155

H155

0.00  
0.01  
0.02  
0.03  
0.04  
0.05  
0.06  
0.07  
0.08  
0.09  
0.10  
0.11  
0.12  
0.13  
0.14  
0.15  
0.16  
0.17  
0.18  
0.19  
0.20  
0.21  
0.22  
0.23  
0.24  
0.25  
0.26  
0.27  
0.28  
0.29  
0.30  
0.31  
0.32  
0.33  
0.34  
0.35  
0.36  
0.37  
0.38  
0.39  
0.40  
0.41  
0.42  
0.43  
0.44  
0.45  
0.46  
0.47  
0.48  
0.49  
0.50  
0.51  
0.52  
0.53  
0.54  
0.55  
0.56  
0.57  
0.58  
0.59  
0.60  
0.61  
0.62  
0.63  
0.64  
0.65  
0.66  
0.67  
0.68  
0.69  
0.70  
0.71  
0.72  
0.73  
0.74  
0.75  
0.76  
0.77  
0.78  
0.79  
0.80  
0.81  
0.82  
0.83  
0.84  
0.85  
0.86  
0.87  
0.88  
0.89  
0.90  
0.91  
0.92  
0.93  
0.94  
0.95  
0.96  
0.97  
0.98  
0.99  
1.00



2 4 6 8 10 12 14 16 18 20 22 24 26 28 30 32 34 36 38 40 42 44 46 48 50 52 54 56 58 60 62 64 66 68 70 72 74 76 78 80 82 84 86 88 90 92 94 96 98 100